



INSTITUTO POLITÉCNICO  
DE VIANA DO CASTELO

Imanuel Rodrigues Gonçalves

# ESTUDO DA PRODUÇÃO DE BIOGÁS A PARTIR DE RESÍDUOS ALIMENTARES

Mestrado em Sistemas de Energias Renováveis

Energias Renováveis e Ambiente / MSER

Orientadora:

Doutora Preciosa Pires

Co-orientador:

Doutor Paulo Fernandes

Dezembro de 2013





INSTITUTO POLITÉCNICO  
DE VIANA DO CASTELO

## **AUTOR:**

IMANUEL RODRIGUES GONÇALVES

---

## **CONSTITUIÇÃO DO JÚRI**

---

**Presidente:** *Professor Doutor Paulo Costa (ESTG-IPVC)*

---

**Vogal arguente:** *Professora Doutora Nídia Sá Caetano (ISEP-IPP)*

---

**Vogal:** *Professora Doutora Preciosa Pires (ESTG-IPVC)*





## DEDICATÓRIA

AOS MEUS PAIS  
(ANTÓNIO E MARIANA)  
AO MEU IRMÃO  
(CRISTIAN)  
A MINHA NAMORADA  
(CÁTIA)

A TODA A MINHA FAMÍLIA E AMIGOS











## PENSAMENTO

*“A mente que se abre a uma nova ideia jamais  
voltará ao seu tamanho original.” Albert Einstein*





## AGRADECIMENTOS

Neste momento gostaria de expressar a meu reconhecimento a todos aqueles que, de uma forma direta ou indireta contribuíram para a realização desta dissertação.

Em primeiro lugar gostaria de manifestar o meu reconhecimento à minha orientadora Doutora Preciosa Pires e ao meu co-orientador Doutor Paulo Fernandes, não só pela precisa orientação científica com que procederam à orientação desta dissertação, como também pelas pertinentes críticas e sugestões formuladas durante a sua elaboração.

À Doutora Élia Fernandes e à Engenheira Carla Ramos por toda a ajuda prestada durante a realização prática desta dissertação.

Um agradecimento especial ao Doutor Nuno Vitorino por todos os conselhos e ajuda prestada durante a realização desta dissertação.

Aos meus colegas de licenciatura e mestrado pelo apoio prestado durante o decorrer desta dissertação.

Aos seguranças desta instituição, pela compreensão de entrada e saída das instalações.

Agradeço também ao António Abreu, Márcio Borges, Joana Azevedo, Paulo Amorim, Sérgio Serrão pelo apoio, amizade e incentivo mesmo naquelas horas mais difíceis. Agradeço de uma forma especial ao António Abreu por todas as noites passadas para controlar a produção de biogás.

Agradeço de uma forma especial à Cátia Amorim, por toda a compreensão, apoio, dedicação, estímulo, incentivo e amizade prestados durante a elaboração desta dissertação principalmente nas horas mais atribuladas.

Por último e como os últimos as vezes também são os primeiros, agradeço de uma forma muito especial aos meus Pais (António e Mariana Gonçalves) e ao meu Irmão (Cristian Gonçalves) todo o apoio, encorajamento, dedicação e carinho que sempre me dispensaram ao longo destes anos.

A todos, MUITO OBRIGADO!





## ÍNDICE GERAL

DEDICATÓRIA.....	I
PENSAMENTO .....	III
AGRADECIMENTOS .....	V
ÍNDICE GERAL.....	VII
ÍNDICE DE FIGURAS .....	XI
ÍNDICE DE ESQUEMAS .....	XVII
ÍNDICE DE EQUAÇÕES.....	XIX
ÍNDICE DE SIGLAS E ABREVIATURAS .....	XXI
RESUMO.....	XXIII
ABSTRACT.....	XXV
– CAPÍTULO 1 –	
ENQUADRAMENTO TEÓRICO.....	27
1.1 - Introdução .....	28
1.2 Enquadramento Legislativo .....	37
1.2.1. – Legislação Referente à Gestão de Resíduos .....	37
1.2.2 – Decreto-Lei nº 73/2011.....	37
1.2.3 – Plano Estratégico para os Resíduos Sólidos Urbanos (PERSU) .....	38
1.2.4 – Plano Estratégico para os Resíduos Sólidos Urbanos II (PERSU II) .....	39
1.3 - Aproveitamento energético .....	41
1.3.1 – Gaseificação.....	41
1.3.2 – Pirólise .....	41
1.3.3 – Liquefação.....	42
1.3.4 – Combustão.....	43
1.3.5 – Compostagem .....	43
1.3.6 – Digestão anaeróbia .....	44
1.4 - Biogás .....	45
1.4.3 – Processo de Formação de Biogás.....	50



1.4.3.1 – Fermentação.....	51
1.4.3.2 – Acetogénese .....	52
1.4.3.3 – Metanogénese .....	52
1.4.4 – <i>Fatores ambientais que influenciam a Produção de biogás</i> .....	54
1.4.4.1 – Temperatura .....	54
1.4.4.2 – pH.....	55
1.4.4.3 – Nutrientes .....	55
1.4.4.4 – Teor de Humidade .....	56

## – CAPÍTULO 2 –

### **DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL..... 59**

2- Desenvolvimento Experimental.....	60
2.1. – Reatores e controlo de pH e OD .....	62
2.2 – Controlo de Temperatura .....	66
2.3 – Contabilizador de Biogás .....	67
2.4 – Quantificação e Identificação dos Gases .....	68
2.5- Resíduos Alimentares e Caracterização .....	71
2.6 – Inóculo e nutrientes .....	73
2.7 – Tampão .....	74
2.8 – Procedimento Experimental .....	75

## – CAPÍTULO 3 –

### **RESULTADOS E DISCUSSÃO ..... 83**

3.1- Resíduos Alimentares .....	85
3.2- Processos fermentativos.....	94
3.2.1 - <i>Experiência 1 – Branco reator A</i> .....	94
3.2.2 - <i>Experiência 2</i> .....	96
3.2.3 <i>Experiência 3 – Batata com inóculo</i> .....	97
3.2.4 <i>Experiência 4 – Biomassa com inóculo reator A</i> .....	98
3.2.5- <i>Experiência 5 – Branco reator B</i> .....	98
3.2.6- <i>Experiência 6 – Biomassa cantina com inóculo reator B</i> .....	100
3.2.7- <i>Experiência 7 – Biomassa habitação com inóculo reator B</i> .....	105
3.2.8- <i>Experiência 8 - Biomassa habitação com arroz, feijão e inóculo reator B</i> .....	109



**– CAPÍTULO 4 –**

<b>CONCLUSÕES E PERSPETIVAS FUTURAS.....</b>	<b>126</b>
4.1 Conclusões.....	127
4.2 – Perspetivas Futuras .....	128
 <b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>130</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>136</b>







## ÍNDICE DE FIGURAS

### **– CAPÍTULO 1 –**

Figura 1. 1 - Emissões de GEE (sem LULUCF) e compromissos para o período 2008-2012 .	29
Figura 1. 2 - Repartição do consumo de energia final por sector, 2011	30
Figura 1. 3 - Evolução do número de lixeiras entre 1996 e 2003	33
Figura 1. 4 - Sistema de Gestão de Resíduos em Portugal Continental	33
Figura 1. 5 - Produção e capitação de RU em Portugal continental	34
Figura 1. 6 - Capitação anual de RU em Portugal e na UE	34
Figura 1. 7 - Caracterização física média dos RU no ano de 2012	35
Figura 1. 8 - Destino final de RU	35
Figura 1. 9 - Comparação entre as metas definidas pelo PERSU I e a situação real no ano de 2005	38
Figura 1. 10 - Esquema de Efeito de Estufa.	46
Figura 1. 11 - Potência Instalada (MW) em Portugal	47
Figura 1. 12 - Energia produzida (GWh) através de Biogás em Portugal	47
Figura 1. 13 - Produção de energia (GWh) a partir de Biogás no ano de 2011 na UE	48
Figura 1. 14 - Gama de temperatura e velocidade da reação	54

### **– CAPÍTULO 2 –**

Figura 2. 1 - Reator do tipo A.	62
Figura 2. 2 - A- Figura ilustrativa do reator do tipo B; B- saídas utilizadas durante a elaboração deste trabalho experimental; C- controlador do reator do tipo B; D- sistema completo do reator do tipo B.	64
Figura 2. 3 - Figura ilustrativa da experiência 2, com o pormenor do balão	65
Figura 2. 4 - Termostatizador Thermomix®	66
Figura 2. 5 - A- Heliocentris 372 Electrolyser da marca Hydro-Genius™ Professional, contabilizador de gás de 60.0 cm <sup>3</sup> ; B- Contabilizador de gás de 160.0 cm <sup>3</sup> .	67
Figura 2. 6 - Cromatógrafo de gás com detetor de massa da marca Thermo Scientific™ Trace™ 1310 / ITQ 900.	68
Figura 2. 7 - A- Sistema de recolha de gás; B- Alicates da Scientific™ Trace™ C4020-100.	70



Figura 2. 8 - A- Resíduos alimentares em água de lavagem depois de sofrerem um corte manual; B – Resíduos alimentares separados da água de lavagem e em fase de trituração.....	75
Figura 2. 9 - A- Resíduos alimentares triturados e homogeneizados; B- Reator em fase de processo .....	76
Figura 2. 10 - Experiência 1: reatores com duas armadilhas cada .....	79
Figura 2. 11 - A- Figura da montagem da experiência 4, com reator do tipo A; B- Figura da experiência 6, com reator do tipo B; C- Figura da experiência 7, com reator do tipo B e com reator do tipo A; D- Figura experiência 8, com reator do tipo B e com reator do tipo .....	80
Figura 2. 12 - Figura da montagem da experiência 3. ....	81

### **– CAPÍTULO 3 –**

Figura 3. 1 - Representação gráfica dos sólidos voláteis no resíduo seco (%m/m) (SV) e do poder calorífico inferior (MJ/kg) (PCI) das experiências 2-8. ....	88
Figura 3. 2 - A- Figura experiência 1, com reator do tipo A; B- Figura experiência 5, com reator do tipo B.....	94
Figura 3. 3 - Registo contínuo do pH, pO <sub>2</sub> e temperatura num reator fechado com uma suspensão de resíduos alimentares provenientes de uma cantina e sem inóculo .....	99
Figura 3. 4 - Registo contínuo do pH, pO <sub>2</sub> e temperatura num reator aberto com uma suspensão de resíduos alimentares provenientes de uma cantina desde a hora 0 até as 200 horas.....	101
Figura 3. 5 - Registo contínuo do pH, pO <sub>2</sub> e temperatura em aerobiose até às 192 h e em anaerobiose a partir das 192h (experiência 6).....	102
Figura 3. 6 - Produção de biogás na experiência 6.....	103
Figura 3. 7 - Registo contínuo na experiência 7 do pH, pO <sub>2</sub> e temperatura num reator aberto com uma suspensão de resíduos alimentares provenientes de uma habitação desde a hora 0 e as 200 horas. ....	105
Figura 3. 8 - Registo contínuo do pH, num reator aberto com uma suspensão de resíduos alimentares provenientes de uma habitação desde a hora 0 e as 200 horas na experiência 6 e 7.....	106
Figura 3. 9 - Registo continuo na experiência 7 do pH, pO <sub>2</sub> e temperatura num reator em aerobiose nas primeiras 173 h e em anaerobiose a partir das 173h.....	107
Figura 3. 10 - Produção de biogás na experiência 7.....	108
Figura 3. 11 - Gráfico representativo da produção de biogás ao longo do tempo nas experiências 6 e 7. ....	109



Figura 3. 12 - Registo contínuo na experiência 8 do pH, pO <sub>2</sub> e temperatura num reator aberto desde a hora 0 até às 200 horas. ....	112
Figura 3. 13 - Registo contínuo do pH, num reator desde as 0 até às 200 horas na experiência 6, 7 e 8. ....	113
Figura 3. 14 - Registo contínuo na experiência 8 do pH, pO <sub>2</sub> e temperatura num reator em aerobiose nas primeiras 198 h e em anaerobiose a partir das 198h.....	114
Figura 3. 15 - Gráfico representativo da produção de biogás ao longo do tempo na experiência 8.....	114
Figura 3. 16 - Gráfico representativo da produção de biogás ao longo do tempo nas experiências 6, 7 e 8. ....	116
Figura 3. 17 - Produção de biogás por resíduos alimentares introduzido .....	116
Figura 3. 18 - Variação de sólidos totais e aumento da produção de biogás ao longo do tempo. ....	117
Figura 3. 19 - Variação de ST e CQO transformado ao longo do tempo.....	118
Figura 3. 20 - Variação de SVT e CQO transformado ao longo do tempo .....	118
Figura 3. 21 - Representação gráfica do $\ln [ST]$ em função do tempo. ....	120
Figura 3. 22 - Representação gráfica de $1/[ST]$ em função do tempo. ....	120
Figura 3. 23 - Variação dos sólidos totais ao longo da experiência.....	121
Figura 3. 24 - Cromatograma de uma recolha do contabilizador de biogás .....	122
Figura 3. 25 - Cromatograma do gás natural da linha de rede de um laboratório da ESTG. ....	123
Figura 3. 26 - Cromatograma do CO <sub>2</sub> (garrafa comercial). ....	123
Figura 3. 27 - Cromatograma do N <sub>2</sub> (garrafa comercial). ....	124





## ÍNDICE DE TABELAS

### **– CAPÍTULO 1 –**

Tabela 1. 1 - Fatores que afetam o processo de compostagem e nos valores aceitáveis ....	44
Tabela 1. 2 - Comparação do Potencial de Aquecimento Global .....	45

### **– CAPÍTULO 2 –**

Tabela 2. 1 - Experiências realizadas e respetivas condições experimentais .....	61
Tabela 2. 2 - Quantidade e tipo de resíduos alimentares utilizados nas experiências de digestão da biomassa. ....	72
Tabela 2. 3 - Descrição da composição e das condições experimentais dos reatores das várias experiências.....	77

### **– CAPÍTULO 3 –**

Tabela 3. 1 - Valor médio e desvio padrão da composição (% m/m) e poder calorífico inferior (PCI) dos resíduos alimentares. ....	85
Tabela 3. 2 - Valores típicos de resíduos orgânicos utilizados em processos de digestão anaeróbia .....	86
Tabela 3. 3 - Valores calóricos de alimentos e de alguns combustíveis comuns .....	87
Tabela 3. 4 - Descrição da composição do reator antes da fermentação ( $t_0$ ) e a percentagem de conversão dos SVT depois da fermentação. ....	89
Tabela 3. 5 - Composição do reator no tempo inicial ( $t_0$ ) antes do início da fermentação. ....	90
Tabela 3. 6 - Comparação entre a biomassa utilizada e a biomassa usada em trabalhos publicados (g/kg).....	91
Tabela 3. 7 - Cálculo energético a partir da queima do biogás. ....	92
Tabela 3. 8 - Cálculo energético a partir da queima dos resíduos alimentares .....	92
Tabela 3. 9 - Composição das armadilhas utilizadas no circuito de receção de gases da E1 .....	95
Tabela 3. 10 - Calculo rendimento de produção de biogás experiência 6.....	103
Tabela 3. 11 - Calculo do rendimento de produção de biogás experiência 7 .....	108
Tabela 3. 12 - Variação de SVT ao longo do tempo na experiência 8. ....	111
Tabela 3. 13 - Calculo rendimento de produção de biogás na experiência 8. ....	115
Tabela 3. 14 - Variação de ST e SVT (g/L), CQO (g glucose/L) e aumento da produção de biogás ao longo do tempo ( $\text{cm}^3$ ).....	117





## ÍNDICE DE ESQUEMAS

### **– CAPÍTULO 1 –**

Esquema 1. 1 - Formas de produção e aproveitamento de Biogás .....	50
Esquema 1. 2 - Processo de digestão anaeróbia .....	51
Esquema 1. 3 - Reações do processo de digestão anaeróbia .....	53

### **– CAPÍTULO 2 –**

Esquema 2. 1 - Esquema sistemático da preparação do reator tipo B utilizado neste estudo. ....	77
--	----







## ÍNDICE DE EQUAÇÕES

### **– CAPÍTULO 1 –**

Equação 1. 1 - Metano como reagente principal para a produção de energia .....	46
Equação 1. 2 - Reação química representativa da digestão anaeróbia .....	56

### **– CAPÍTULO 3 –**

Equação 3. 1 .....	95
Equação 3. 2 .....	95
Equação 3. 3 - Velocidade de reação .....	118
Equação 3. 4 - Velocidade de reação de primeira ordem .....	119
Equação 3. 5 - Velocidade de reação de segunda ordem .....	119
Equação 3. 6 - Equação para a lei cinética de primeira ordem .....	119
Equação 3. 7 - Equação para a lei cinética de segunda ordem .....	119
Equação 3. 8 - Tempo de semi-vida para a cinética de primeira ordem .....	121
Equação 3. 9 - Tempo de semi-vida para a cinética de segunda ordem .....	121





## ÍNDICE DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AS	Aterros Sanitários;
ATD	Análise Térmica Diferencial;
ATG	Análise Térmica Gravimétrica;
CQO	Carência Química de Oxigénio;
cm <sup>3</sup>	Centímetros cúbicos;
CELE	Comércio Europeu de Licenças de Emissão;
CO	Monóxido de Carbono;
CO <sub>2</sub>	Dióxido de Carbono;
D.P.	Desvio Padrão;
ECTRU	Estações de Confinamento Técnico de Resíduos Urbanos;
ENRRUBDA	Estratégia Nacional para a Redução dos Resíduos Biodegradáveis Destinados aos Aterros;
ESTG	Escola Superior de Tecnologia e Gestão;
ETAR	Estação de tratamento de Águas Residuais;
FID	Flame ionization detector;
FPC	Fundo Português de Carbono
g	Gramas;
GC-MS	Cromatografia Gasosa - Espectrometria de Massa;
GEE	Gases de efeito de estufa;
GWh	Gigawatt-hora;
h	Horas;
H <sub>2</sub>	Hidrogénio;
H <sub>2</sub> S	Sulfeto de hidrogénio;
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	Ácido bórico;
IPVC	Instituto Politécnico de Viana do Castelo;
k	Constante de velocidade;
kg	Kilograma;
L	Litro;
Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sulfato de lítio;
LULUCF	Alteração de uso do solo e floresta;
mcc	Massa da capsula com cinzas;
mi	Massa da capsula seca com amostra;



mf	Massa da capsula seca com massa de resíduo;
mL	Mililitro;
mrs	Massa de resíduo seco;
MW	Megawatt;
N <sub>2</sub>	Azoto;
NaOH	Hidróxido de Sódio;
NH <sub>3</sub>	Amónia;
O <sub>2</sub>	Oxigénio;
OD	Oxigénio Dissolvido;
OHPA	Obligate Hydrogen Producing Acetogens;
pH	Potencial Hidrogénico;
PC	Poder Calorífico;
PCI	Poder Calorífico inferior;
PCI <sub>H</sub>	Poder calorifico inferior na biomassa húmida;
PCI <sub>s</sub>	Poder calorifico inferior na biomassa seca;
PERSU	Plano Estratégico para os Resíduos Sólidos Urbanos;
PNAC	Programa Nacional para as Alterações Climáticas;
PNAEE	Plano Nacional de Ação para a Eficiência Energética;
RS	Resíduo Seco;
RSU	Resíduos Sólidos Urbanos;
RU	Resíduos Urbanos;
SF	Sólidos fixos;
SFT	Sólidos fixos totais;
SMEWW	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater;
ST	Sólidos totais;
SV	Sólidos voláteis;
SVT	Sólidos voláteis totais;
TCD	Thermal conductivity detector;
ufc	Unidade formadora de colónia;
UMA	Unidade de Microbiologia Aplicada.



## RESUMO

Este estudo teve como suporte a importância do desenvolvimento de alternativas aos combustíveis fósseis. Assim, o objetivo deste trabalho foi estudar a produção de biogás a partir de resíduos alimentares domésticos e estudar a sua composição.

Realizaram-se vários ensaios experimentais com diferentes tipos de resíduos alimentares, diferentes composições de resíduos alimentares e dois formatos de reatores diferentes.

Neste estudo verificou-se que a produção de biogás tem uma cinética mais rápida com resíduos alimentares com conteúdo de azoto Kjeldahl superior. A composição de biogás produzido é essencialmente constituído por dióxido de carbono e metano.

Na experiência com cinética mais rápida conclui-se que durante a primeira fase de produção de biogás são consumidos 57% dos resíduos alimentares, sendo apenas 35% de resíduos alimentares consumidos na fase de anaerobiose com produção de metano e dióxido de carbono. Assim, conclui-se que a fase de aerobiose deve ser encurtada pois o consumo nesta fase é muito elevado o que diminui o rendimento do processo.





## ABSTRACT

This study was supported by the importance of developing alternatives to fossil fuels. Thus, this experimental study aimed to contribute to the study of alternative energy production, biogas from household food waste.

It were done several experimental tests with different types of food waste, different composition of household food waste and two different shapes of reactor.

In this study it was found that the production of biogas has a more rapid kinetics with food waste with higher Kjeldahl nitrogen content. The composition of biogas consists essentially of carbon dioxide and methane.

In the experiment with faster kinetics can be concluded that the initial phase of production of biogas under anaerobic conditions, consumes 57% of the food waste, only 35% of food waste consumed in phase with anaerobic production of methane and carbon dioxide. With this study, the conclusions are that the aerobic phase time should be shortened and improved conditions to increase the proportion of methane in the biogas process.





**– CAPÍTULO 1 –**

**ENQUADRAMENTO TEÓRICO**



## 1.1 - INTRODUÇÃO

No atual paradigma energético expressões como “*pegada energética*” e “*energia limpa*” são comuns no discurso de líderes políticos e ativistas ambientais que, regra geral, procuram alcançar um equilíbrio proveitoso no crescimento e bem-estar de todas as sociedades e que passam a ser o esqueleto do desenvolvimento de toda a economia mundial.

Com o passar dos tempos tem-se vindo a verificar que o nosso planeta está a sofrer grandes variações climáticas, encontrando-se estas cada vez mais evidentes e que a longo prazo poderão comprometer o estilo de vida atual ou mesmo a vida no planeta. Deste modo, os recursos naturais são cada vez mais um dos grandes focos de interesse científico do séc. XXI.

Uma evidência dessa preocupação mundial encontra-se aquando da assinatura, em 1992, da Convenção Quadro das Nações Unidas sobre Alterações Climáticas (CQNUAC). No ano de 1997 foi estabelecido o protocolo de Quioto, tendo como objetivo a imposição de metas no que toca às quantidades de emissões de Gases de Efeito de Estufa (GEE).

No âmbito deste protocolo a União Europeia (UE) ficou obrigada a reduzir as suas emissões de GEE em 8% relativamente às verificadas no ano base (1990), sendo esta redução repartida por todos os Estados membros. Com este acordo Portugal assumiu o compromisso de limitar o aumento das suas emissões de GEE em 27% em relação ao ano de 1990, não podendo ultrapassar os 381.94 milhões de toneladas equivalentes de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), correspondendo a um valor médio anual de 76.39 milhões de toneladas equivalentes de CO<sub>2</sub>, no período de 2008-2012 [1].

Com o objetivo de cumprir as metas a que Portugal se propôs com o protocolo de Quioto foram criados instrumentos fundamentais para o seu cumprimento, de entre os quais:

1. O Programa Nacional para as Alterações Climáticas (PNAC), onde são discriminadas um conjunto de políticas e medidas internas que visam a redução de emissões de GEE resultantes dos vários setores de atividade.
2. O Plano Nacional de Atribuição de Licenças de Emissões para o período 2008-20012 (PNALE II), que abrange as instalações com elevadas

emissões de GEE, instalações estas que se encontram contempladas no Comércio Europeu de Licenças de Emissão (CELE).

3. O Fundo Português de Carbono (FPC) que visa o desenvolvimento de atividades para a obtenção de créditos de emissão de GEE, com investimento em mecanismos de flexibilidade do Protocolo de Quioto.
4. A Estratégia Nacional de Adaptação às Alterações Climáticas (ENAA), que tem como objetivo a disponibilização de informação e conhecimento sobre o fenómeno das alterações climáticas; o reforço de medidas de controlo dos efeitos de alterações climáticas; consciencialização para este problema ambiental [1].

No ano de 2011, as emissões de gases com efeito de estufa foram estimadas no valor de 70 milhões de toneladas equivalentes de CO<sub>2</sub> correspondendo a um aumento de 14.8% face ao ano base. O valor correspondente ao ano de 2011 encontra-se abaixo do valor médio anual estipulado no protocolo de Quioto, porém na década de 90 verificou-se um aumento das emissões nacionais existindo uma estagnação a partir do ano 2000 devido ao aumento da integração do gás natural, o aumento da inserção das energias renováveis em particular da energia eólica e o aumento da eficiência energética em todos os setores. Verificando-se a partir do ano de 2005 um decréscimo mais acentuado das emissões nacionais (Figura 1.1) [1,2].

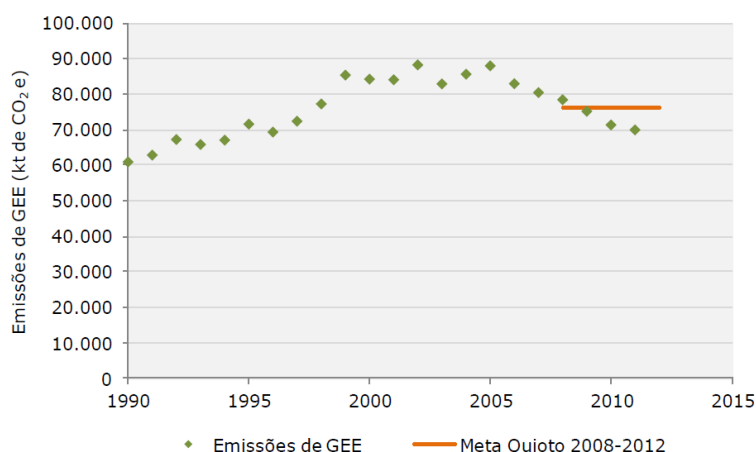


Figura 1. 1 - Emissões de GEE (sem LULUCF) e compromissos para o período 2008-2012 [2]

Relativamente ao ano de 2011, o setor da indústria, transportes, e doméstico tiveram elevado peso no consumo final de energia correspondendo a 33.7%, 35.80%,



16.60% respetivamente (Figura 1.2). Comprova-se assim uma forte incidência destes setores no consumo de energia final, grandes consumidores de recursos e energia, o que contribui fortemente para a pegada ambiental global. Posto isto, é necessário dispor formas de desenvolvimento porém com configurações menos prejudiciais para o planeta.

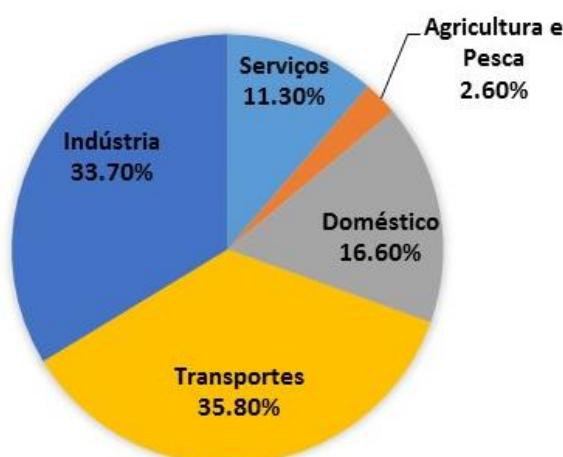


Figura 1. 2 - Repartição do consumo de energia final por sector, 2011 [3]

A energia e o ambiente encontram-se no foco das maiores questões da atualidade pois os gastos irracionais de energia e o elevado desperdício de recursos chegou a um nível tão elevado que se tornou insustentável. Sendo neste momento impossível desprezar os danos que foram provocados ao ambiente e ao clima do nosso planeta.

É neste contexto que surge o conceito de eficiência energética, pois com o decorrer dos tempos e com a necessidade de utilizarmos menos recursos tem surgido uma preocupação com a garantia da qualidade do ar interior do conforto térmico das habitações.

Quando falamos em medidas de eficiência energética ao nível dos edifícios deve-se estar atento a algumas características específicas dos edifícios, tais como:

- ✓ isolamento térmico nos elementos opacos envolventes;
- ✓ existência de pontes térmicas na envolvente dos edifícios;
- ✓ o desempenho dos envidraçados;
- ✓ proteções solares adequadas nos vãos envidraçados; [4]



Para tal é necessário a elaboração de um bom projeto quer a nível térmico quer ao nível dos sistemas energéticos de climatização que se encontram integrados nos edifícios para aumentar o conforto e as necessidades dos moradores. Os sistemas energéticos de climatização são uma das componentes que determina as emissões de CO<sub>2</sub> para a atmosfera, a qualidade do ar interior e por consequência a saúde dos moradores [4].

Com o aumento da eficiência energética quer ao nível habitacional quer ao nível dos sistemas de climatização passaremos a ter uma grande diminuição do consumo de combustíveis fósseis, contudo esta teria de ser ampliada com a utilização de equipamentos residenciais energeticamente mais eficientes de modo a evitar os gastos abusivos, não racionais e sobretudo não económicos, da eletricidade.

O aumento da eficiência energética fará com que exista uma diminuição dos gastos de energia, contudo com a previsível escassez dos combustíveis fósseis a médio prazo ter-se-á de optar por outras fontes de energia, que possam colmatar o rápido crescimento da procura de energia. A incursão das energias renováveis (energias limpas ou menos poluentes) tem surgido como uma prioridade mundial, no entanto encontra-se subdesenvolvida em diversos países, tornando-se por isso imperativo alertar para estas mudanças, para que cada vez mais vivamos num mundo mais verde.

A incursão de tecnologia renovável nem sempre é a mais eficaz, pois poderá existir uma limitação de produção de energia em determinadas alturas do dia ou do ano. Deste modo, a combinação de tecnologias com base em recursos inesgotáveis e gratuitos (sistemas híbridos) apresentam-se como uma forma viável para satisfazer as necessidades do consumidor.

Os sistemas híbridos (p.e. sistema híbrido fotovoltaico-eólico) tornam-se mais eficiente na medida em que os picos de produção provenientes dos recursos eólicos e solares são diferentes em termos de períodos do dia e do ano, provocando assim uma melhoria na eficiência do sistema e uma maior satisfação das necessidades do consumidor.

É neste contexto que a UE em 2008 definiu metas, com vista para ano 2020, no Pacote Energia-Clima, tornando-se estas em objetivos ambiciosos para Portugal. As metas definidas pela UE têm com objetivo o aumento do peso das energias renováveis em 20% no consumo de energia final, por outro lado pretende-se uma redução de 20% no consumo de energia final e dos GEE [5,6].

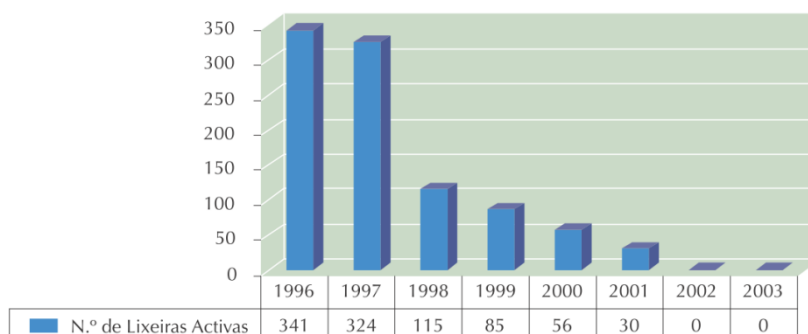


Com vista no cumprimento das metas proposta pela UE, Portugal procedeu à elaboração do Roteiro Nacional de Baixo Carbono 2020 (RNBC 2020) e ao Plano Nacional para as Alterações Climáticas 2020 (PNAC 2020) formalizado na Resolução do Concelho de Ministros n.º 93/2010 de 26 de Novembro [5].

O RNBC 2020 tem como principais objetivos promover o aumento da eficiência energética tendo em consideração o Plano Nacional de Ação para a Eficiência Energética (PNAEE), promover a utilização de fontes de energias renováveis de acordo com o Plano Nacional de Ação para as Energias Renováveis (PNAER), bem como promover e proporcionar estímulos para a realização de investimento e investigação associados à economia de baixo carbono [5].

O PNAC 2020 propõem-se em articulação com o RNBC a garantir o cumprimento das metas nacionais ao nível das alterações climáticas no período de 2013-2020, para os setores não abrangidos no CELE. Assim, o PNAC 2020 tem como principais objetivos consolidar e reforçar as políticas, medidas e instrumentos com caráter setorial previstos no PNAC 2006 e Novas Metas 2007, prever as responsabilidades setoriais, o financiamento e os mecanismos de controlo e monitorização e definir novas políticas, instrumentos e medidas com o objetivo de limitar as emissões do setores não abrangidos pelo CELE [5,7].

Contudo, não nos podemos esquecer que diariamente são produzidas quantidades exorbitantes de lixo doméstico, designado tecnicamente de Resíduos Sólidos Urbanos (RSU). Este problema ambiental acompanha-nos desde os primórdios da humanidade apesar de que nos primórdios o ser humano era nómada e para além do seu número ser escasso existia muito espaço. Com o decorrer dos tempos o homem começou a sedentarizar-se e a formar as suas tribos, vilas e cidades e pela falta de conhecimento existiu por um lado a poluição dos rios e dos lagos com os esgotos e a criação de lixeiras que eram o principal destino dos RSU que geravam grandes problemas ambientais, tais como infiltrações de produtos lixiviados no subsolo. O passar dos anos levou-nos a um avanço tecnológico onde as águas residuais passaram a ser tratadas em Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETAR) e os resíduos sólidos são agora reencaminhados para os sistemas multimunicipais e intermunicipais para gestão de resíduos sólidos, o que levou à construção de infraestruturas de valorização e eliminação dos resíduos e foram criados sistemas de recolha seletiva multimaterial. A criação dos sistemas de gestão de resíduos levou ao encerramento total das lixeiras em 2002 (Figura 1.3) [8].



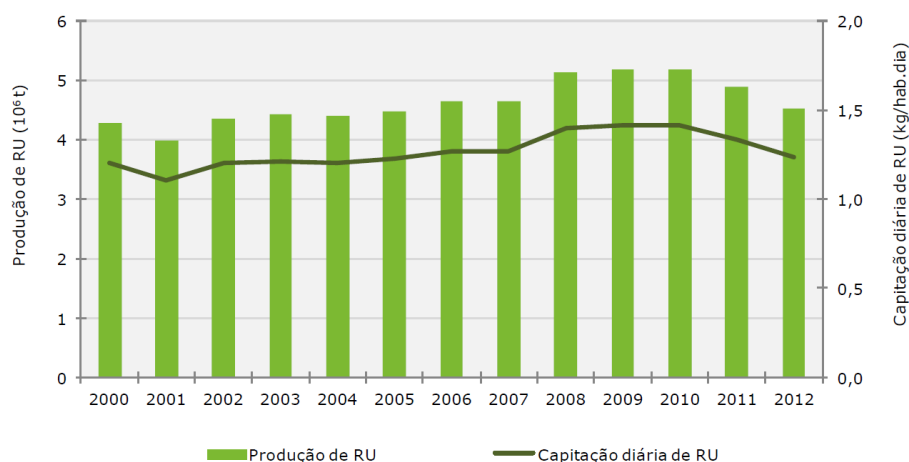
**Figura 1. 3 - Evolução do número de lixeiras entre 1996 e 2003 [8]**

Neste momento existem em Portugal continental 29 sistemas de gestão de resíduos encontrando-se 12 destes sistemas na Região Norte, 5 na Região Centro, 6 na Região de Lisboa e Vale do Tejo, 5 na Região do Alentejo e 1 na Região do Algarve (Figura 1.4) [8].



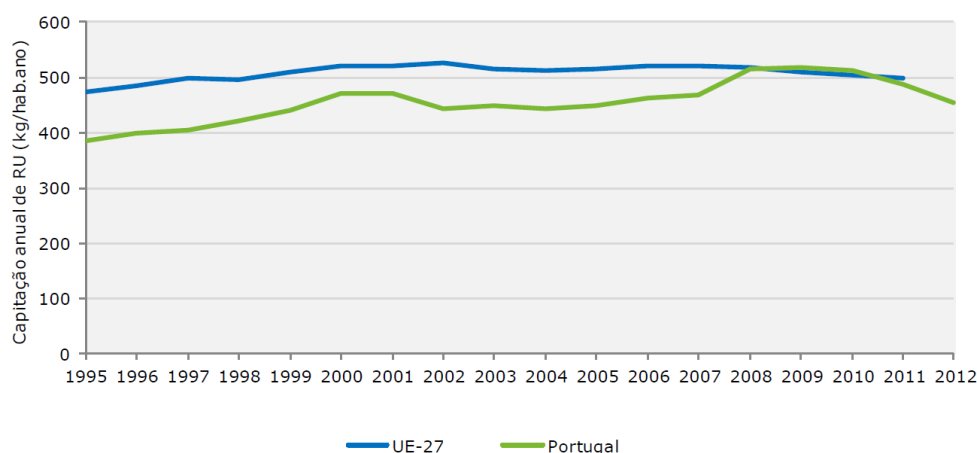
**Figura 1. 4 - Sistema de Gestão de Resíduos em Portugal Continental [8]**

No ano de 2012, a produção de Resíduos Urbanos (RU) em Portugal continental foi de 4.528 milhões de toneladas correspondendo a uma captação anual de 454 kg/hab.ano, ou seja, uma produção diária de RU de 1.24 kg por habitante. Os valores registados no ano de 2012 apresentam uma diminuição de 7.4% em relação ao ano de 2011 (Figura 1.5).



**Figura 1. 5 - Produção e captação de RU em Portugal continental [2]**

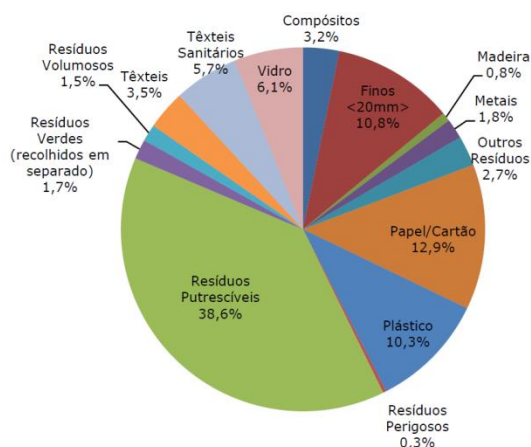
Até ao ano de 2008 Portugal registou uma produção de resíduos *per capita* inferiores à média da União Europeia (UE). Contudo, Portugal exibiu uma tendência crescente na produção de RU chegando nos anos de 2009 e 2010 a registar valores acima dos da UE. Em 2011, Portugal consegue diminuir a produção de RU para 487 kg/hab.ano ficando abaixo da produção de RU da UE, que registou um valor de 500 kg/hab.ano (Figura 1.6) [2].



**Figura 1. 6 - Capitação anual de RU em Portugal e na UE [2]**

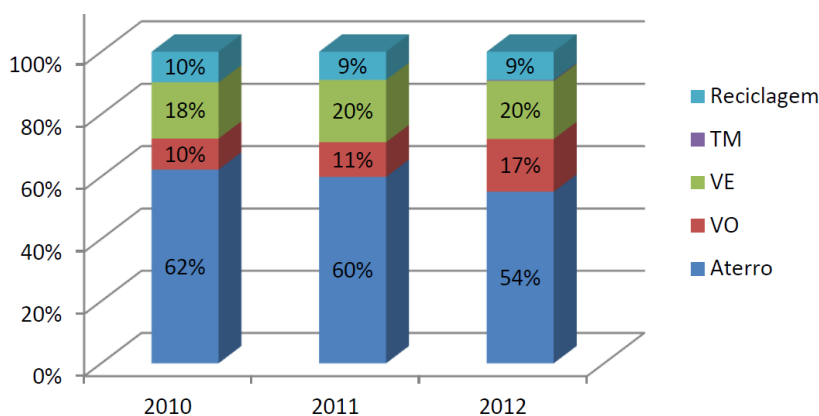
No ano de 2012 os RU apresentaram uma composição física média de 38.6 % de resíduos putrescíveis, 10.3% plásticos, 12.9% papel/cartão e 6.1% de vidro (Figura 1.7) [9].





**Figura 1. 7 - Caraterização física média dos RU no ano de 2012 [9]**

Na Figura 1.8 apresenta-se o destino final dos RU entre o ano de 2010 e 2012 em Portugal Continental. No ano de 2012 verifica-se um decréscimo de 6% da deposição de RU em aterro, contudo esta tendência de deposição de resíduos em aterro ainda se encontra como a solução maioritária [9].



**Figura 1. 8 - Destino final de RU [9]**

É neste contexto que surge esta dissertação, pois cada vez mais existe uma preocupação com o meio ambiente, sendo necessária uma intervenção imediata perante as emissões de GEE, bem como pelos combustíveis fósseis estarem a escassear.



Posto isto, e verificando que existe um aumento populacional, terá de existir um aumento de produção de animais, vegetais bem como todos os bens essenciais para garantir a sobrevivência humana com consequente aumento de resíduos domésticos. Assim sendo, esta dissertação tem como principal objetivo o estudo da produção de biogás a partir de resíduos alimentares.



## **1.2 ENQUADRAMENTO LEGISLATIVO**

### **1.2.1. – LEGISLAÇÃO REFERENTE À GESTÃO DE RESÍDUOS**

No Decreto-Lei nº 239/97, de 9 de Setembro são estabelecidas as normas a que a gestão de resíduos fica sujeita, ao nível da recolha, transporte, armazenamento, tratamento valorização e eliminação dos resíduos. Estas normas são elaboradas na medida em que os resíduos não possam constituir perigo ou causar prejuízos quer ao nível da saúde humana quer ao nível ambiental [10].

No artigo 13, do capítulo V, do Decreto-Lei nº 67/98, de 18 de março, são estabelecidas normas específicas no que diz respeito ao armazenamento dos resíduos alimentares, assim sendo, os resíduos alimentares não devem ser acumulados em locais onde exista manipulação de alimentos, à exceção da necessidade devido à execução do trabalho. Estes devem ser colocados em contentores que tenham a possibilidade de ser fechados, devem ser mantidos em boas condições e devem permitir uma fácil limpeza e desinfeção. Devem ser tomadas medidas adequadas para a remoção e armazenamento dos resíduos alimentares, sendo que os locais de armazenamento dos resíduos devem ser criados e utilizados de modo a permitir boas condições de limpeza de modo a impedir a contaminação de alimentos, água potável, equipamentos e das instalações [11].

### **1.2.2 – DECRETO-LEI Nº 73/2011**

O Decreto-Lei nº 73/2011 é a mais recente alteração Decreto-Lei nº 178/2006, de 5 de Setembro e transpõe a Diretiva do Quadro dos Resíduos da União Europeia (Diretiva nº 2008/98/CE) [12].

O Decreto-Lei nº 73/2011 prevê no seu enquadramento legislativo o reforço na prevenção da produção de resíduos e o incentivo à sua reutilização e reciclagem, incentivando o seu pleno aproveitamento no novo mercado organizado de resíduos como forma de consolidar a valorização dos resíduos, estabelece metas de preparação para a reutilização, reciclagem e outras formas de valorização de resíduos, até ao ano de 2020, sendo elas:

- ✓ um aumento mínimo global para 50 % em peso da quantidade de resíduos urbanos que são reutilizáveis e recicláveis incluindo-se nesta



medida o papel, o cartão, o plástico, o vidro, o metal, a madeira e os resíduos urbanos biodegradáveis [12];

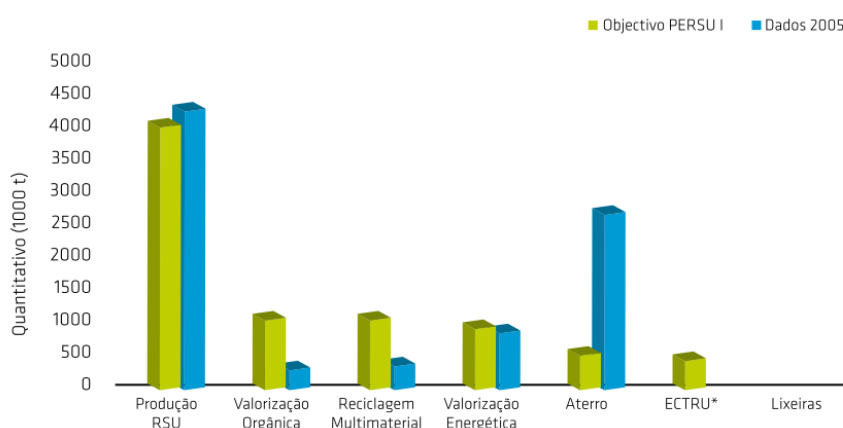
- ✓ aumento mínimo de 70% em peso da quantidade de resíduos que sejam utilizados em operações de enchimento, utilizando os resíduos em substituição de outro material, como é o caso dos resíduos de construção e demolição não perigosos [12].

Define requisitos para que substâncias ou objetos resultantes de um processo produtivo possam ser considerados subprodutos e não resíduos para além dos requisitos aplicados as substâncias ou objetos resultantes de um processo produtivo aplica critérios de modo a que determinados resíduos deixem de ter estatuto de resíduos e existe a introdução de mecanismos da responsabilidade alargada ao produtor, tendo em conta o ciclo de vida dos produtos e materiais e não apenas a fase de fim de vida dos mesmos. Trazendo a vantagem do ponto de vista da utilização mais eficiente dos recursos e do impacto ambiental [12].

### 1.2.3 – PLANO ESTRATÉGICO PARA OS RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS (PERSU)

O Plano Estratégico para os Resíduos Sólidos Urbanos, foi aprovado em 1997, no qual foram definidas orientações e objetivos necessários cumprir, no que diz respeito à gestão de resíduos sólidos urbanos no período de 1997 a 2005 [13].

Na Figura 1.9 é apresentado a comparação entre as metas definidas pelo PERSU I e a situação real no ano de 2005.



**Figura 1.9 - Comparação entre as metas definidas pelo PERSU I e a situação real no ano de 2005 [8]**



Fazendo uma breve análise entre as metas definidas pelo PERSU I e a situação real no ano de 2005, podemos constatar que a meta de erradicação das lixeiras foi cumprida, porém não se verificou a redução no ritmo de crescimento global da produção de RSU. Relativamente à reciclagem multimaterial os valores verificados encontram-se bastante aquém do previsto (25%), sendo que os dados verificados em 2005 referem-se à recolha seletiva e perfaz 9% dos resíduos produzidos. Apenas 7% dos RSU foram encaminhados para valorização orgânica, valor bastante inferior quando comparado com o valor de 25% estipulado no PERSU I. Não existiu a evolução estipulada no PERSU I para as Estações de Confinamento Técnico de Resíduos Urbanos (ECTRU), sendo que 63% dos RSU produzidos foram depositados em Aterro Sanitário (AS) valor que se encontra muito acima dos estipulados 23% (Figura 1.9) [8,13].

#### **1.2.4 – PLANO ESTRATÉGICO PARA OS RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS II (PERSU II)**

As orientações estratégicas do Plano Estratégico para os Resíduos Sólidos Urbanos II encontram-se em linha com o Plano de Intervenção de Resíduos Sólidos Urbanos e Equiparados (PIRSUE) aprovado pelo despacho n.º454/2006, de modo a cumprir o atraso no que diz respeito às metas europeias de reciclagem e valorização. O PERSU II conjuga também uma revisão das estratégias elaboradas no PERSU I e a Estratégia Nacional para a Redução dos Resíduos Biodegradáveis Destinados aos Aterros (ENRRUBDA), para o período compreendido entre 2007 e 2016. Na elaboração do PERSU II foi tomado em consideração o novo Regime Geral da Gestão dos Resíduos, aprovado pelo Decreto-lei n.º 178/2006. O PERSU II foi aprovado pela Portaria nº 187/2007, de 12 de Fevereiro onde prevê mecanismos de avaliação intercalar, monitorização e acompanhamento da execução anual da mesma, para o horizonte 2007-2016 [13].

Com o PERSU II pretende-se criar melhores condições para que se concretize uma nova qualificação da gestão dos RSU em Portugal, recorrendo a melhores tecnologias porém que possuam um custo social aceitável assegurando a sua sustentabilidade técnica, económica e financeira. Assim sendo com o PERSU II pretende-se aumentar a eficiência e eficácia na gestão de RU, bem como a



maximização da reciclagem (aplicação da regra dos 3 R's – reduzir, reutilizar, reciclar), a minimização da deposição dos resíduos em aterro e a separação na origem [8,13].

Com o objetivo de cumprir os objetivos propostos estipularam-se cinco eixos de atuação para o período de 2007 a 2016:

- ✓ Eixo I – Prevenção: Plano Nacional;
- ✓ Eixo II – Sensibilização/Mobilização dos cidadãos;
- ✓ Eixo III – Qualificação e otimização da gestão de resíduos;
- ✓ Eixo IV – Sistema de informação como pilar de gestão dos RSU;
- ✓ Eixo V – Qualificação e otimização da intervenção das entidades públicas no âmbito da gestão de RSU [8].



## 1.3 - APROVEITAMENTO ENERGÉTICO

O aproveitamento da biomassa como recurso energético tem verificado um crescimento. Esta bioenergia pode ser obtida através de processos térmicos ou bioquímicos, sendo que os primeiros possuem maior eficiência e capacidade superior de destruir os compostos orgânicos. Os processos térmicos englobam a gaseificação, pirólise, liquefação e combustão, e os bioquímicos a compostagem e digestão anaeróbia.

### 1.3.1 – GASEIFICAÇÃO

Gaseificação denomina um processo de transformação de combustíveis sólidos (p.e. biomassa) em produtos gasosos, podendo estes receber a denominação de gás de síntese quando o produto final é uma mistura de  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$ . Estes podem ser utilizados em diferentes aplicações como combustível para a produção de vapor ou calor, combustível para células, ou síntese de compostos químicos. O processo de gaseificação inclui diversas reações como pirólise, oxidações e metanização [14,15].

Os reatores nos quais se processa a gaseificação denominam-se de gaseificadores, existindo diversos tipos: de leito fixo, de leito fluidizado e de fluxo por arrastamento (*entrained flow*). Os reatores de leito fixo produzem gases de baixo valor energético, sendo apropriados para aplicações térmicas de baixo ou médio valor. Estes encontram-se ainda subdivididos de acordo com injeção de ar: corrente ascendente, descendente ou núcleo aberto. Os gaseificadores que mantêm a temperatura do leito entre 700-900 °C designam-se por gaseificadores de leito fluidizado, possuindo maior eficiência que os de leito fixo e são utilizados em aplicações de médio e grande porte. Por sua vez os gaseificadores de leito arrastado têm uma elevada produção de gás de síntese, porém devido às elevadas temperaturas e pressão de operação deve-se arrefecer o gás antes da sua utilização o que torna a eficiência térmica global do sistema reduzida [15].

### 1.3.2 – PIRÓLISE

A pirólise designa-se por um processo de decomposição térmica na ausência de oxigênio de modo a obter carvão vegetal a partir da biomassa, ocorrendo em três



fases: pré-pirolise, pirolise (propriamente dita) e desvolatilização contínua do carvão. A pirólise pode ainda ser dividida em pirolise rápida, intermédia e lenta de acordo com a temperatura de reação. Comparativamente à pirólise lenta a pirólise rápida apresenta curtos períodos de residência e uma temperatura de reação de cerca de 100°C superior. Por conseguinte para obtenção de um líquido deve ser utilizado uma temperatura moderada, um curto tempo de residência numa taxa de aquecimento elevada. A pirólise rápida produz bio óleos uma vez que utiliza taxas de aquecimento elevadas num curto tempo de residência, pode também originar hidrogénio quando se processa a altas temperaturas (1000°C). Uma pirólise lenta ou moderada com tempo de permanência dos vapores demorado e uma taxa de aquecimento reduzida tem sido utilizado na formação de carvão vegetal tendo este por sua vez sido utilizado em aplicações domésticas, agrícolas, industriais e mesmo químicas [15,16].

### 1.3.3 – LIQUEFAÇÃO

A liquefação processa-se a baixas temperaturas e pressões elevadas, sendo deste modo um processo termoquímico no qual a biomassa é decomposta em fragmentos de moléculas mais pequenas. Este processo não requer a secagem da biomassa apresentando a tecnologia utilizada uma maior dificuldade uma vez que requerem reatores mais complexos e mais caros [15, 17].

Neste processo a biomassa sofre inicialmente uma despolimerização e é decomposta em monómeros, sendo necessário por vezes a adição de um solvente de forma a atrasar as reações. Existem diversos solventes variando a sua utilização de acordo com os diferentes tipos de biomassa, como por exemplo o fenol que é bastante eficiente para a liquefação de lenhina. Na liquefação a utilização de catalisadores é crucial uma vez permitem diminuir a temperatura da reação, aumentar a cinética e a produção da mesma. Os catalisadores mais comuns são os alcalinos, utilizados para aumentar a produção de óleos pesados e diminuir a formação de resíduos. Por outro lado os catalisadores ácidos são utilizados para diminuir a temperatura e o tempo de reação, para além disso têm a capacidade de condensar material lenhífico aumentando deste modo a quantidade de resíduos insolúveis [15,17].





### 1.3.4 – COMBUSTÃO

A combustão é um processo de fácil compreensão, baixo custo, tecnologicamente fiável e comercialmente disponível, sendo a forma mais generalizada de processar a biomassa.

O processo de combustão ocorre na presença de oxigénio e pode ser realizado através de 3 sistemas típicos: leito fixo, leito fluidizado e de fluxo por arrastamento (*entrained flow*). Os sistemas de leito fixo têm sido os mais utilizados, atingem temperaturas entre os 850-1400 °C, sendo necessário neste sistema o fornecimento de ar secundário, devido à quantidade de voláteis libertados. Por sua vez, os sistemas de leito fluidizado têm maior eficiência quando comparados aos de leito fixo, pois utilizam areia de sílica ou outros materiais não combustíveis como material depositante e simultaneamente como permutador de calor atingindo temperaturas entre os 700 e 1000 °C. Nos sistemas de fluxo por arrastamento as partículas de combustível são transportadas através de tubos aquecidos para camaras pneumáticas, sendo que o caudal de alimentação atravessa uma camara de agitação de forma a desagregar e filtrar a biomassa antes da injeção [15,18]

### 1.3.5 – COMPOSTAGEM

O processo de compostagem consiste na decomposição de matéria orgânica levada a cabo por microrganismos em condições adequadas de oxigénio, humidade e nutrientes (Tabela 1.1). A compostagem é um processo que ocorre espontaneamente na natureza, porém com as condições apropriadas obtemos um composto que se encontra livre de elementos patogénicos e é um composto que pode servir de fertilizante para os solos. Assim sendo, para além de possibilitar o aproveitamento material dos resíduos permite incrementar a utilização de fertilizantes naturais em substituição dos fertilizantes químicos [19]. Estes últimos são produzidos em processos industriais altamente consumidores de energia e com um impacto negativo no meio ambiente, porque utiliza principalmente o processo de Haber.

**Tabela 1. 1 - Fatores que afetam o processo de compostagem e nos valores aceitáveis [20]**

<b>FATOR</b>	<b>INTERVALOS ACEITÁVEIS</b>
<i>Granulometria</i>	2-7cm
<i>C/N</i>	25/1-30/1
<i>Humidade</i>	45-60%
<i>Temperatura</i>	50-70 °C
<i>pH</i>	5.8-8.0
<i>Agitação</i>	Suave ou lenta
<i>O<sub>2</sub></i>	>10%

A presença de oxigênio neste tipo de sistema é fundamental para o metabolismo dos microrganismos aeróbios. Logo caso o oxigênio seja consumido na totalidade o processo deixa de ser de compostagem e passa a ser anaeróbico produzindo gás metano [20].

O processo de compostagem pode ser dividido em três fases: fase mesófila, fase termófila e fase de maturação. Na primeira fase deste processo, fase mesófila, ocorre a decomposição das macromoléculas em compostos mais simples, com a formação de açúcares solúveis, aminoácidos e ácidos gordos. Na segunda fase deste processo, fase termófila, ocorre a assimilação das formas solubilizadas, dando origem a um intenso fenómeno de metabolismo e crescimento biológico com formação de dióxido de carbono e água. A fase termófila deverá ocorrer entre os 55-65°C. E finalmente, na fase de maturação, a atividade biológica abrande e a temperatura do material aproxima-se da temperatura ambiente, ocorrendo a degradação da matéria orgânica mais refratária, a começar pela celulose e a terminar na lenhina [20].

### **1.3.6 – DIGESTÃO ANAERÓBIA**

O processo de digestão anaeróbia consiste na decomposição de matéria orgânica na ausência de oxigénio. Este processo tem como resultado final a formação de um gás denominado de biogás. Todo o processo de formação de biogás bem como todo o processo de digestão anaeróbia encontra-se descrito no capítulo 1.4.



## 1.4 - BIOGÁS

Biogás define-se como uma mistura, no estado gasoso, constituída maioritariamente por metano (50-70%) e dióxido de carbono (30-50%), podendo visualizar-se outros compostos como o sulfureto de hidrogénio, monóxido de carbono e gás amoníaco em estado vestigial. O processo envolvido na formação de biogás é denominado por digestão anaeróbia [21].

A produção de biogás pode ser obtida a partir de qualquer tipo de biomassa, desde que sejam criadas as condições ideais para os microrganismos, por exemplo temperatura, pH, concentração de oxigénio e outras substâncias que serão abordados no capítulo seguinte. Neste sentido a composição do biogás é condicionada pelo tipo de resíduos fornecidos ao reator e as condições a que o mesmo é operado.

A produção de Biogás, com consequente aproveitamento de metano ( $\text{CH}_4$ ), é de elevada importância, pois como se pode verificar na Tabela 1.2, o metano possui uma capacidade de retenção da radiação solar vinte e uma vezes superior à do dióxido de carbono.

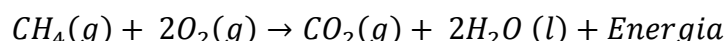
Tabela 1. 2 - Comparação do Potencial de Aquecimento Global [22]

<i>Gases de Efeito de Estufa</i>	<i>Potencial de Aquecimento Global</i>	<i>Principais Causas</i>
<b><math>\text{CO}_2</math></b>	1 * $\text{CO}_2$ (referencia)	Uso intensivo de combustíveis fósseis, aumento da ocorrência de queimadas e incêndios florestais.
<b><math>\text{CH}_4</math></b>	21 * $\text{CO}_2$	Degradação de matéria orgânica em aterros, estações de tratamento de efluente, lagoas anaeróbias com dejetos de animais.

Sendo o metano um gás excessivamente gerador de efeito de estufa (Tabela 1.2, Figura 1.10), e sabendo que através da sua queima além de se conseguir obter energia, consegue-se emitir quantidades significativamente inferiores de GEE para a atmosfera, existe assim uma dupla oportunidade lucrativa para a Humanidade com o aproveitamento energético do metano (Equação 1.1) [23].



Figura 1. 10 - Esquema de Efeito de Estufa. [22]



Equação 1. 1 - Metano como reagente principal para a produção de energia [23]

### 1.4.1 - PRODUÇÃO DE BIOGÁS EM PORTUGAL & MUNDO

Devido à escassez da fonte energética de maior importância e mais utilizada até aos dias de hoje, o petróleo, o biogás começa a afirmar-se como uma fonte de combustível viável, para além da existência de uma diminuição das emissões de GEE.

É com este intuito que tanto Portugal como o resto da Europa têm apostado, cada vez mais, neste tipo de tecnologia.

No Figura 1.11, pode observar-se a evolução da potência elétrica instalada em Portugal entre o ano de 2004 e 2012 inclusive.

De acordo com Figura 1.11, verifica-se que em menos de uma década, em Portugal, foi possível passar de uma potência instalada de 7 MW no ano de 2004 para 60 MW no ano de 2012, o que significa um aumento de potência em quase 9 vezes.

O maior aumento de potência instalada em Portugal verifica-se na transição do ano de 2010 onde havia uma potência instalada de 28 MW, tendo passado para 60 MW no ano de 2012. Deste modo, verifica-se um forte investimento nesta tecnologia,

uma vez que em apenas 2 anos passamos a ter o triplo da potência instalada até então.

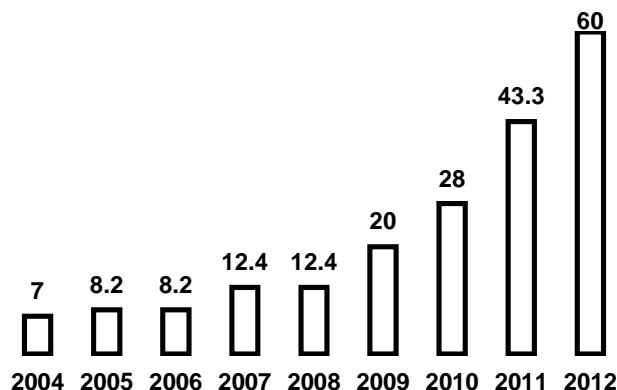


Figura 1. 11 - Potência Instalada (MW) em Portugal [24]

No Figura 1.12, pode observar-se a evolução da energia elétrica produzida em Portugal entre o ano de 2004 e 2012 inclusive.

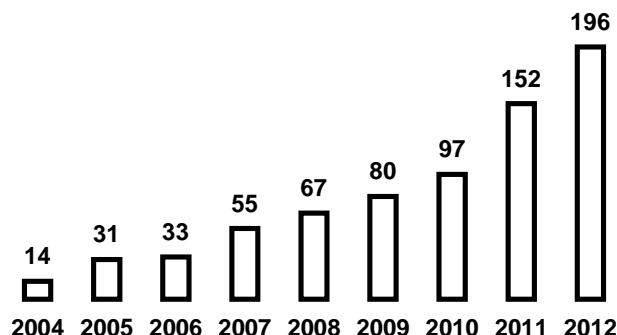


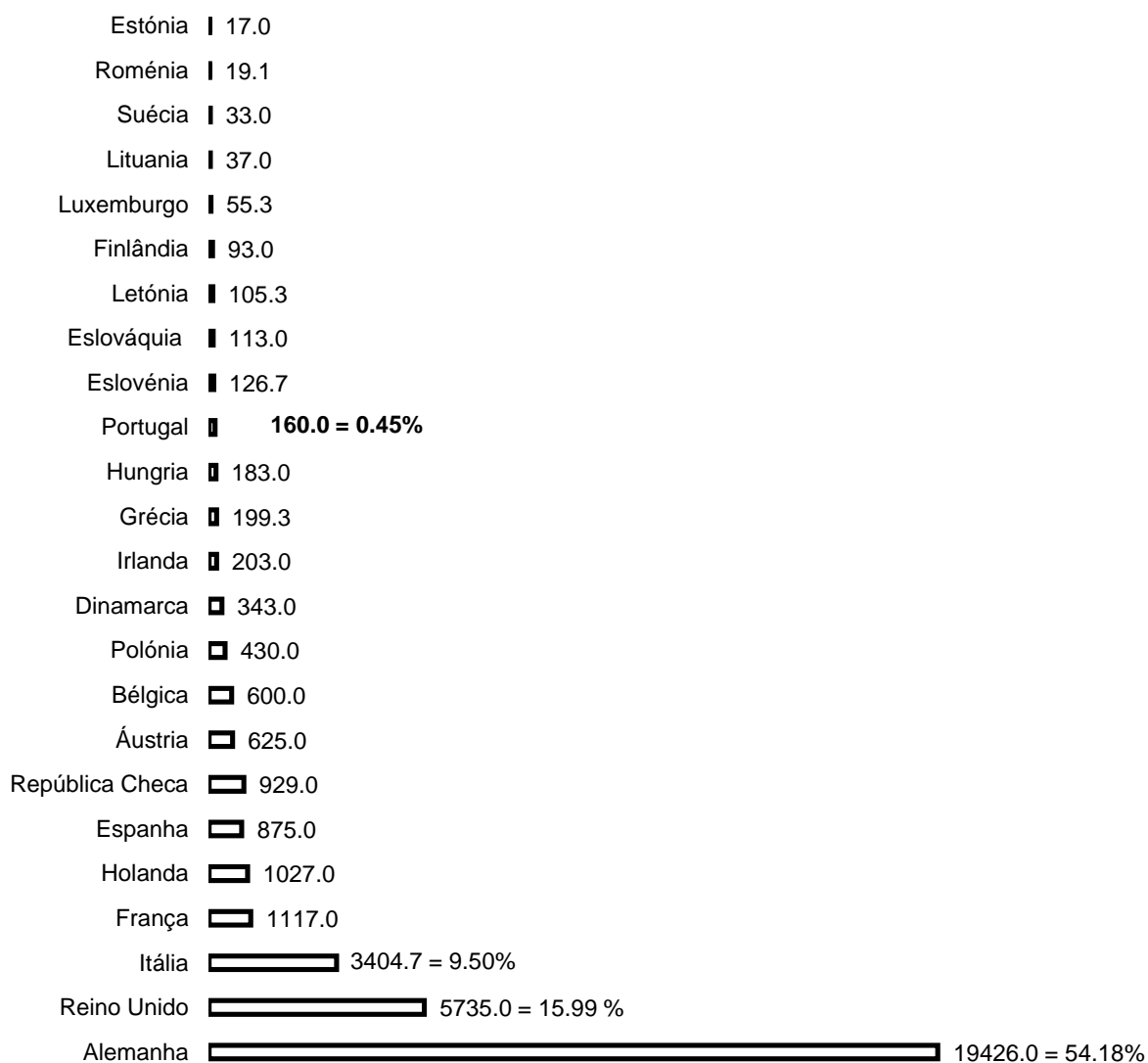
Figura 1. 12 - Energia produzida (GWh) através de Biogás em Portugal [24]

Quando se compara Portugal com outros países da Europa constata-se que Portugal ainda se encontra bastante aquém. Como se pode visualizar no Figura 1.13 Portugal quando comparado com a Alemanha, que é a líder Europeia nesta tecnologia, tem uma diferença de energia produzida na ordem dos 19 mil GWh, em termos percentuais a energia produzida em Portugal não chega a corresponder a 1% da energia produzida pela Alemanha.

De referir que a Alemanha é líder incontestável deste ranking, pois como podemos visualizar no Figura 1.13, só a Alemanha apresenta 54.18% da produção de energia através de biogás. Comparando Portugal com os outros países da Europa,



Portugal encontra-se em 15º lugar pelo que ainda temos um longo caminho a percorrer, que se continuar na medida do que vem a ser feito brevemente poderemos subir pelo menos mais um degrau no que toca a este ranking Europeu.



**Figura 1. 13 - Produção de energia (GWh) a partir de Biogás no ano de 2011 na UE [25].**



### 1.4.2 – DIGESTÃO ANAERÓBIA NA FORMAÇÃO DE BIOGÁS

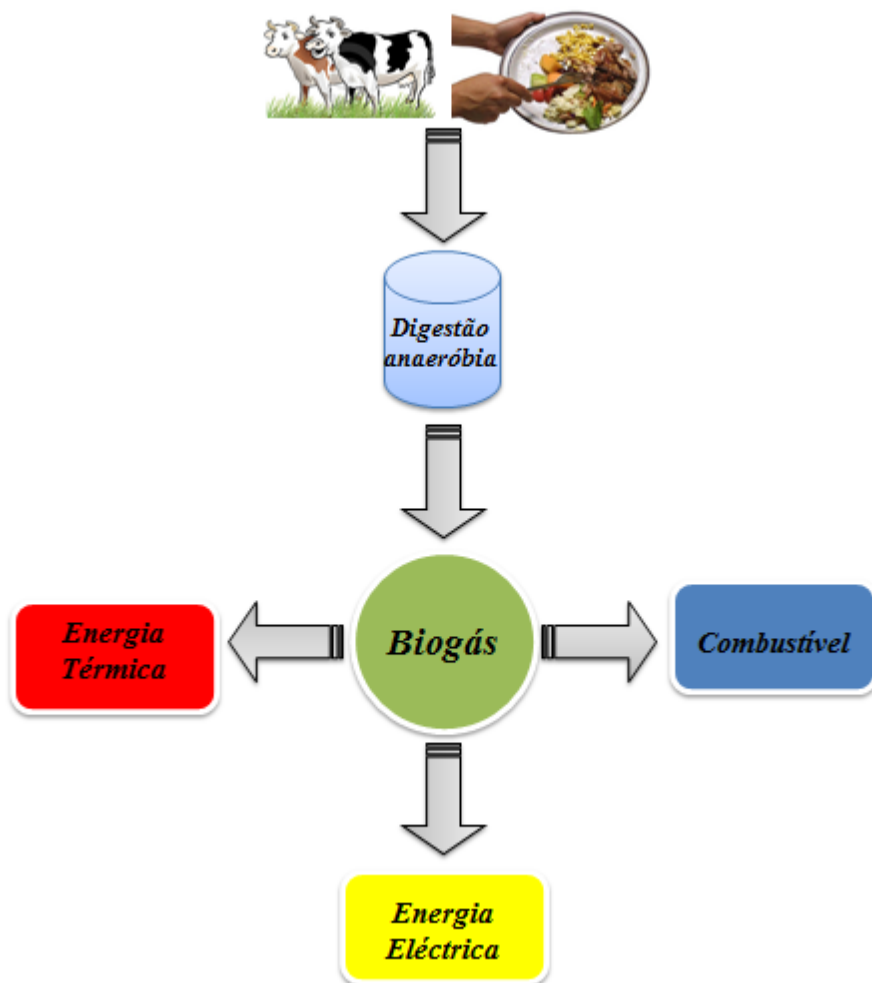
O processo de digestão anaeróbia consiste na decomposição de matéria orgânica, como consequência de uma interação metabólica de vários grupos de microrganismos, que coadjuvam entre si, autorregulando o processo de digestão. Este tipo de digestão ocorre porque os microrganismos que nela cooperam conseguem reproduzir-se na ausência de oxigénio.

Nos últimos anos, os processos de digestão anaeróbia foram e continuam a ser alvo de muitos estudos. Com este processo bioquímico é possível estabilizar grandes quantidades de resíduos com a vantagem de se produzir um gás com elevado poder calorífico (PC), podendo este ser utilizado como combustível. É com esse objetivo que em, 1777, Volta sugere a produção de metano através da fermentação [26,27]. Hoje em dia o tratamento de resíduos sólidos através da digestão anaeróbia encontra-se no topo da agenda ambiental dos países pois é encarada como uma questão ambiental importantíssima [28].

Atualmente existe deposição dos resíduos em aterros sanitários para a diminuição da fração orgânica e consequente tratamento dos lixiviados para a eliminação dos problemas de escoamento dos mesmos, eliminação de odores, eliminação de organismos patogénicos no ar ambiente e eliminação de GEE para a atmosfera. Em algumas situações há aproveitamento de biogás formado espontaneamente nos aterros sanitários para produção de energia. Há situações em que os resíduos são incinerados para a produção de energia, no entanto este processo é muito controverso pelo facto do potencial da formação de substâncias perigosas para o ambiente tais como dioxinas.

Nenhuma das situações descritas anteriormente apresenta uma solução ideal, quer o aterro sanitário quer a inceneração de resíduos urbanos passando a ser necessário a separação mais eficiente dos resíduos para a reciclagem da fração orgânica com duplo aproveitamento, a produção de biogás e lamas para a agricultura.

Através da “reciclagem dos resíduos sólidos”, que era algo que aparentemente não nos interessava conseguimos diminuir a quantidade de gases de efeito de estufa e por outro lado conseguimos obter uma fonte de energia renovável, como se pode visualizar no Esquema 1.1.

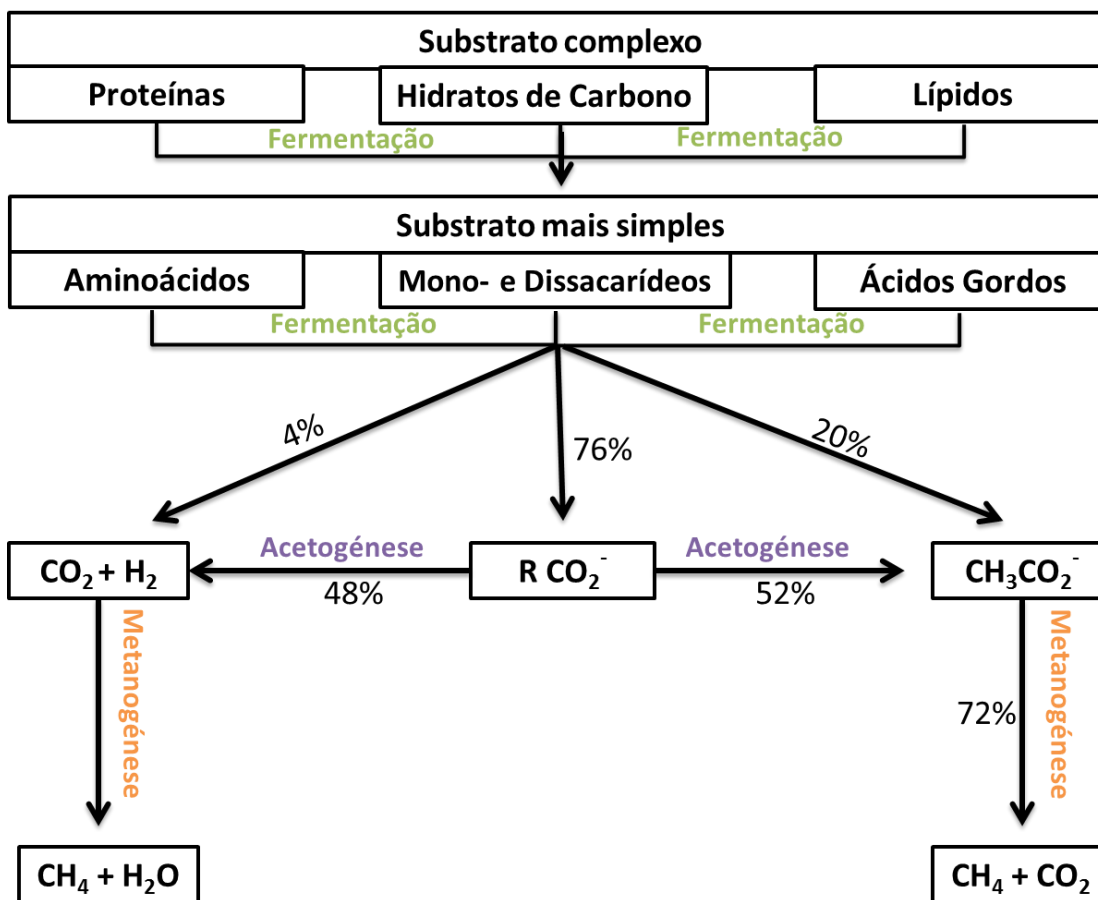


Esquema 1. 1 - Formas de produção e aproveitamento de Biogás

### 1.4.3 – PROCESSO DE FORMAÇÃO DE BIOGÁS

A digestão anaeróbia é um processo bioquímico com três fases (Esquema 1.2), sendo necessária a existência de uma flora microbiana vasta, para facilitar a degradação dos substratos orgânicos [26].





Esquema 1. 2 - Processo de digestão anaeróbia [22]

### 1.4.3.1 – FERMENTAÇÃO

Nesta primeira fase de digestão, existe uma degradação das moléculas orgânicas mais complexas, tais como proteínas, hidratos de carbono e lípidos em moléculas simples, aminoácidos, mono- e dissacarídeos e ácidos gordos, existindo também a produção de algum acetato, hidrogénio e dióxido de carbono, havendo assim já algum substrato para a produção de metano [26].

Esta etapa de produção de biogás apesar de ser a primeira pode tornar-se a etapa mais lenta quando estamos na presença de matéria orgânica muito complexa, o que pode levar à não formação de monómeros suficientes para que os microrganismos responsáveis pelas restantes etapas do processo se possam desenvolver [29].

Por outro lado, quando estamos na presença de matéria orgânica menos complexa como é o caso dos resíduos alimentares a fermentação possui uma cinética mais rápida, passando assim a fase metanogénica a limitante devido à acumulação



de ácidos gordos voláteis [30,31]. As principais reações do processo de fermentação apresentam-se no Esquema 1.3 em que há produção de dióxido de carbono, hidrogénio e ácidos orgânicos simples.

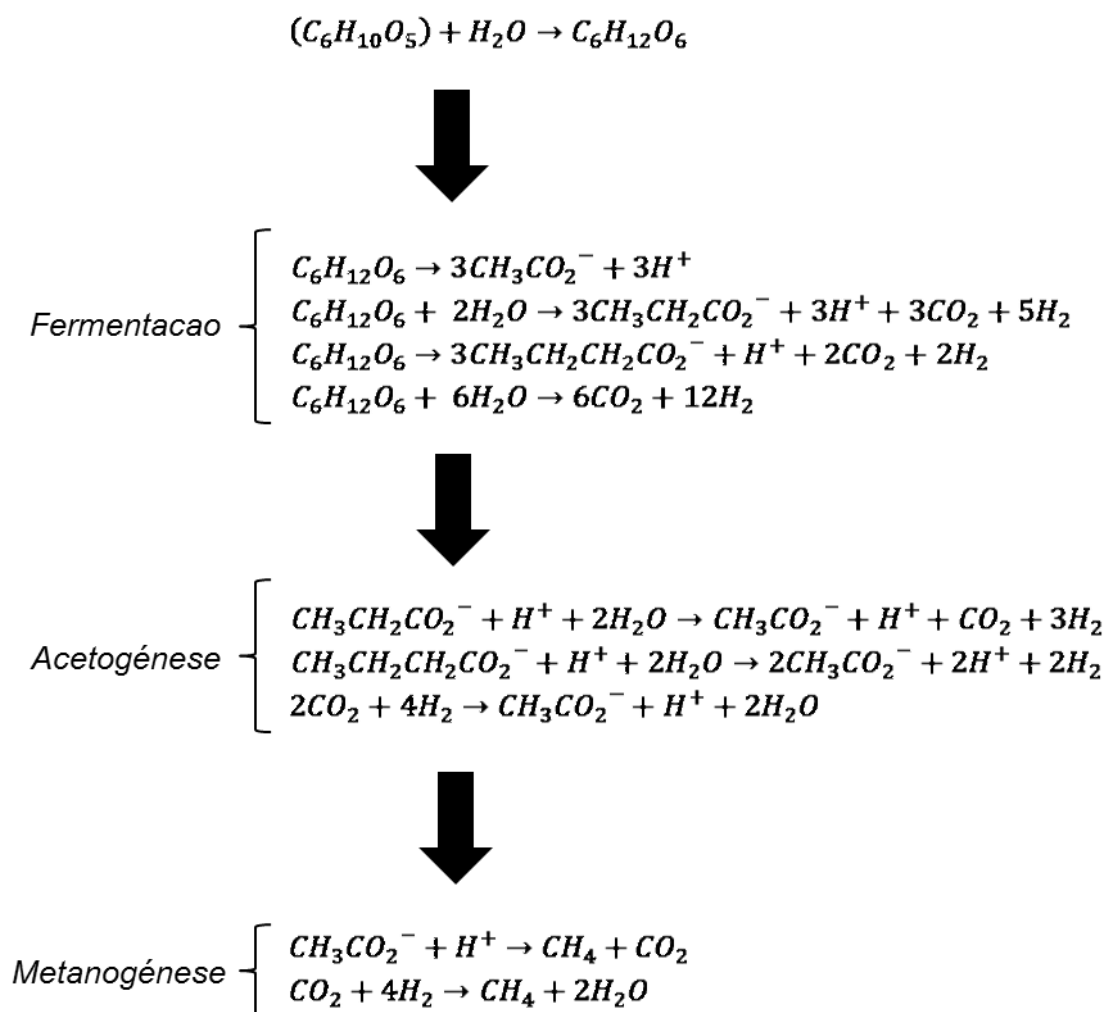
### 1.4.3.2 – ACETOGÉNESE

Na etapa acetogénica ocorre a transformação dos substratos obtidos na etapa de fermentação em acetato, dióxido de carbono e hidrogénio que na próxima fase serão o substrato para produção de metano. As bactérias envolvidas nesta transformação são denominadas de bactérias sintróficas ou produtoras obrigatórias de hidrogénio (OHPA – *Obligate Hydrogen producing Acetogens*) [26,28,32]. No Esquema 1.3 estão representadas as equações principais do processo de acetogénese.

### 1.4.3.3 – METANOGÉNESE

A etapa metanogénica é a mais importante da digestão anaeróbia pois é nesta fase que existe a transformação do substrato obtido na fase de acetogénese, em metano, dióxido de carbono e água. [26, 32]

As bactérias metanogénicas podem ser divididas em dois grupos de acordo com a afinidade para o substrato. Assim para as bactérias que produzem metano através do dióxido de carbono e do hidrogénio são denominadas de bactérias metanogénicas hidrogénotróficas sendo responsáveis pela produção de metano em cerca de 30% (Esquema 1.2). Por outro lado temos as bactérias metanogénicas acetoclásticas produtoras de metano através do ácido acético que são responsáveis pela produção de metano em cerca de 70% (Esquema 1.2) [28, 33, 34 35]. No esquema 1.3 estão representadas algumas equações do processo de metanogénese.



Esquema 1. 3 - Reações do processo de digestão anaeróbia [26]

O autor Donald L. Klass na revista Science em 1984 [26], publicou dados sobre as reações que ocorrem nestas três fases, sendo estas semelhantes às apresentadas no Esquema 1.3.



### 1.4.4 – FATORES AMBIENTAIS QUE INFLUENCIAM A PRODUÇÃO DE BIOGÁS

No processo de produção de biogás através de digestão anaeróbia, são vários os fatores preponderantes como é o caso da temperatura, pH, nutrientes, teor de humidade, o tipo de reator. Ao longo dos tempos vários estudos foram feitos para verificar a forma como estes parâmetros afetam a taxa de produção de metano, o rendimento da reação.

#### 1.4.4.1 – TEMPERATURA

A temperatura é um dos parâmetros mais importante a ter em conta no processo de digestão anaeróbia, pois usualmente são consideradas três gamas de temperaturas. A gama mesófila opera com temperaturas entre 20 e 45 °C, a gama termófila para temperaturas superiores a 45 °C e a gama psicrófila para temperaturas situadas abaixo dos 20 °C. É nestas três gamas de temperatura que o processo de digestão anaeróbio possui maiores rendimentos de produção de metano porem com o aumento de temperatura existe um aumento da velocidade de reação (Figura 1.14) [36].

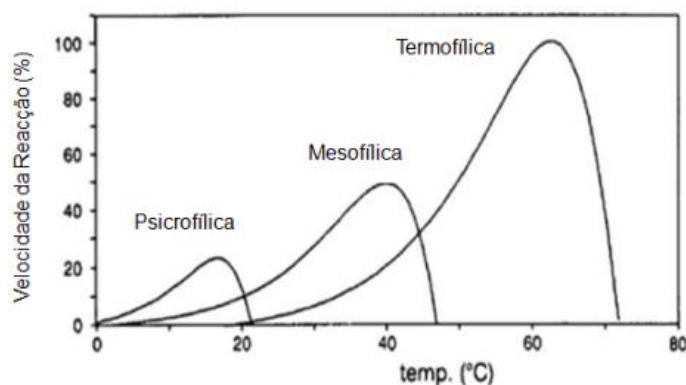


Figura 1. 14 - Gama de temperatura e velocidade da reação [37]

Em sistemas cujo objetivo é a produção de biogás, são necessárias bactérias metanogénicas que possuem uma taxa de crescimento máxima na gama mesófila, isto é, com temperaturas entre 30 e 38 °C e na gama termófila entre 49 e 57 °C [38]. Em estudos anteriores conclui-se que a utilização do regime termófilo na produção de metano tem um rendimento superior em cerca de 50% comparado com o regime mesófilo, para um período de 30 dias. Outro estudo concluí que usando o regime



termófilo consegue-se ter uma eficiência superior a 200% para tempos de retenção muito baixos (3 dias) [28].

Assim sendo, o uso do regime termófilo teria vantagem, até porque com o aumento da temperatura obtemos uma maior eliminação de microrganismos patogénicos. Por outro lado tem a desvantagem de necessitar de temperatura mais elevadas, assim sendo, o custo intrínseco à energia necessária torna discutível a operação nesta gama em instalações à escala industrial [28,39].

#### **1.4.4.2 – pH**

Uma vez que a digestão anaeróbia tem como seus principais intervenientes os microrganismos é necessário ter em atenção o pH envolvido no reator, para se poder aumentar a eficiência global do processo. A gama de pH que um reator deve funcionar encontra-se entre os 7 e os 7.4 sendo este o pH ótimo para as bactérias hidrolíticas e acetogénicas e pH de valor igual a 6 que é o pH ótimo para bactérias fermentativas [38]. Relativamente às bactérias metanogénicas que são as bactérias fundamentais neste tipo de processo é considerado um pH ótimo entre os 6.6 e 7.6, sendo esta gama de pH a mais adequada neste tipo de processos. Assim sendo, o pH de um reator anaeróbio não se deve encontrar nem acima dos 7.6 nem abaixo dos 6, porém na fase metanogénica deve existir um pH acima dos 6.6 como referido anteriormente [26, 40].

#### **1.4.4.3 – NUTRIENTES**

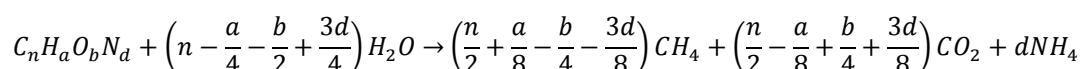
Sendo a digestão anaeróbia um processo elaborado por microrganismos, é necessário satisfazer a necessidade energética dos mesmos, isto é, é necessário facultar macro e micronutrientes para que estes se consigam reproduzir. Temos por um lado como principais macro elementos o carbono, azoto, fósforo e o enxofre, por outro lado temos os micronutrientes alguns metais como o Fe, Co e Ni sendo que este tipo de nutrientes já se encontra englobado na biomassa [39].

A nível industrial a grande maioria dos efluentes contem quantidades suficientes de nutrientes necessários ao crescimento microbiano [41].



#### 1.4.4.4 – TEOR DE HUMIDADE

Este fator é um dos mais importantes ao nível de produção de metano através da digestão anaeróbia, pois quanto menos quantidade de água for adicionada, menor terá de ser o volume do reator, com consequente diminuição do espaço ocupado o que vai levar a uma diminuição dos custos de investimento. Porém, as reações químicas dependem da água como podemos ver na seguinte equação:



**Equação 1. 2 - Reação química representativa da digestão anaeróbia**

Posto isto, devemos garantir o equilíbrio entre o teor de sólidos de 30% e o teor de humidade de 70%. É com este intuito que se deve proceder ao cálculo da percentagem de humidade da biomassa envolvente e caso esta possua um teor de humidade do resíduo inferior a 70% este deve ser ajustado. Caso a percentagem de humidade seja significativamente inferior a 70%, esta pode levar a instabilização e até mesmo à inibição do processo, pois como se pode visualizar na Equação 1.2 a reação química depende da água para o seu desenvolvimento [28].

#### 1.4.5 – SISTEMAS DE QUANTIFICAÇÃO DO BIOGÁS

A quantificação do biogás pode ser efetuada através de diversos métodos, nomeadamente:

- ✓ Sistemas volumétricos;
  - Sistema seringa;
  - Sistema diferença de volume;
  - Sistema de saco;
  - Sistema de *trap*;
- ✓ Cromatografia gasosa seguida de espectrometria de massa.

Para a quantificação do biogás na biodegradabilidade anaeróbia os sistemas mais utilizados são os sistemas gasométricos. Assim, o biogás pode ser quantificado manometricamente onde o volume se mantém constante existindo numa variação da



pressão ou volumetricamente encontrando-se agora a pressão constante e variando o volume.

#### 1.4.5.1- SISTEMAS VOLUMÉTRICOS

O primeiro sistema volumétrico utilizado foi uma seringa de vidro em que a agulha era inserida no reator e o volume medido pelo deslocamento do êmbolo. Como alternativa possuímos sistemas de deslocamento de líquido, em que o gás produzido é deslocado para um recipiente externo por diferenças de pressão, este possui um líquido que se desloca com a quantidade de gás produzido [27].

Por outro lado, pode-se utilizar uma *trap* alcalina de modo a “lavar” o biogás o que significa que apenas a fração de metano poderá ser medida diretamente. Uma outra opção seria a utilização de um saco com baixa permeabilidade, porém este tipo de sistema tem a desvantagem de ser necessário a utilização de outro sistema para medir o volume de gás recolhido [27].

#### 1.4.5.2- CROMATOGRAFIA GASOSA SEGUIDA DE ESPECTROMETRIA DE MASSA

A cromatografia gasosa seguida de espectrometria de massa permite uma identificação através da aquisição do espectro de massa, do dióxido de carbono, do metano e outros gases. Outros detetores acoplados à cromatografia gasosa tais como FID com *metanizer* colocado antes do detetor ou detetor TCD (*thermal conductivity detector*) são também usados mas não atingem o limite de deteção da espectrometria de massa. Na maioria dos casos a quantificação é realizada com calibração externa apesar de existir um método de calibração com padrão interno que tem a vantagem de compensar a eventual perda do gás durante a amostragem e a análise, no entanto não é expedito pois utiliza o  $^{13}\text{C}$  [42].





**– CAPÍTULO 2 –**

***DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL***



## 2- DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

O estudo da produção de biogás em reatores *batch* a partir de resíduos alimentares domésticos foi um tema inovador, desenvolvido pela primeira vez na ESTG-IPVC. Por conseguinte, foi necessário desenvolver a metodologia do processo, assim como pesquisar, adquirir e explorar condições experimentais adequadas ao mesmo. Teve início com um arranjo experimental, que ao longo deste estudo foi sendo melhorado. Por este motivo, as experiências que foram realizadas utilizaram reatores diferentes ao longo do estudo.

Neste capítulo descrevem-se as condições experimentais aplicadas a todos os processos de digestão para a produção de biogás com resíduos alimentares domésticos, num conjunto de oito montagens experimentais. Na Tabela 2.1 apresentam-se as condições experimentais de sete destas experiências e a experiência dois é apresentada no capítulo 2.8. Indicam-se também os métodos de monitorização da produção de biogás utilizados nestes processos de digestão.


**Tabela 2. 1 - Experiências realizadas e respetivas condições experimentais**

Reator	1		Exp. 1	Exp. 3	Exp. 4	Exp.5	Exp.6	Exp. 7	Exp.8
	2		Tipo A	(Nota 1)	Tipo A	Tipo B	Tipo B	Tipo B	Tipo B
Estação do ano			Inverno	Inverno	Inverno	Primavera	Primavera	Verão	Outono
Tempo			49 dias / 1176 horas	20 dias/ 480 horas	63 dias / 1512 horas	8 dias / 192 horas	41 dias / 984 horas	24 dias/ 576 horas	29 dias / 696 horas
Temperatura (°C)	Laboratório		21	37 (Nota 2)	17	26	26	27	26
	Reator		37	37	37	37	37	37	37
Agitação (r.p.m.)			Sem agitação	100	100	50	50	50	50
Biomassa alimentar inicial (g)	Reator 1		570.86	152.05	203.67	493.11	495.43	500.62	1647.27
	Reator 2		621.90		203.77			(Nota 4)	(Nota 4)
pH inicial da biomassa	Reator 1		5.21/ 18.9°C		6.08/ 13.5°C	5.24/ 20°C	4.78/ 24°C	5.16/ 25°C	4.54/ 24°C
	Reator 2		5.46/ 18.8°C		6.08/ 13.5°C			7 (Nota 5)	7-8 (Nota 6)
pH da mistura no reator	Reator 1					5.27/ 36.9°C	5.12/ 36.6°C	5.20/ 37.9°C	4.55/ 37.6°C
	Reator 2								
Adição	Inóculo (g)	Reator 1		<i>Clostridium Perfringens</i>	199.90 (Lama digerida ETAR Areosa)		319.38 (Lama digerida ETAR Areosa)	348.00 (Lama digerida ETAR Areosa)	356.00 (Lama digerida ETAR Areosa)
		Reator 2			(Nota 3)			340	359.72
	Água (g)	Reator 1		120.00		4780.26	4820.91	4500.00	6102.27
		Reator 2							
	Ácidos / Base	Reator 1					(Nota 7) 1.7 x	(Nota 7) 1.45 x	(Nota 7) 1.25 x
		Reator 2	(Nota 5)						
	Nutrientes (mL)	Reator 1		50 (Brain Heart Infusion)					
		Reator 2							
Recolha de gás			(Nota 8) + ratoeiras	Saco plástico Rovac®A	Gobelé com proveta invertida	(Nota 8)	(Nota 8)	(Nota 8)	(Nota 8)
Volume de biogás produzido (cm <sup>3</sup> )							1202	1010	5858

**Nota 1:** Balão de fundo redondo com 500.0 mL; **Nota 2:** Temperatura mantida a 37°C através de uma incubadora; **Nota 3:** Nesta experiência é adicionada biomassa sem inóculo; **Nota 4:** Nesta experiência é adicionado inóculo sem biomassa; **Nota 5:** pH medido com tira de pH Macherey-Nagel; **Nota 6:** pH medido com tira de pH Baker pHIX 4390-01; **Nota 7:** Tampão fosfato: 8.5 g KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>; 21.75 g K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>; 33.4 g; Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O; 1.7 g NH<sub>4</sub>Cl (aplicado como descrito); **Nota 8:** Contabilizador de gás.



## 2.1. – REATORES E CONTROLO DE PH E OD

Todas as experiências realizadas neste trabalho foram estudadas em sistema batch, utilizando dois tipos de reatores, denominados de reatores do tipo A e tipo B. O reator do tipo A foi utilizado nas experiências 1, 3 e 4. Este, possui um volume total de 1.55 L e 0.50 L de volume de trabalho, que se encontra marcado numa escala de 0.05 L até 0.50 L. Entre o limite de capacidade 0.50 L e a parte superior do reator encontra-se uma saída lateral para recolha do gás da reação (Figura 2.1). Este tipo de reator possui uma camisa para controlo de temperatura permitindo a circulação de água a partir de um termostatizador Thermomix®. Possui ainda uma tampa na parte superior com 5 aberturas.



Figura 2. 1 - Reator do tipo A.

O reator do tipo B foi utilizado nas experiências 5-8. É um reator da marca B. Braun Biotech International, Biostat B® B10 (Figura 2.2-A), possui um volume total de 13.0 L e 8.0 L de volume de trabalho. Este volume encontra-se marcado numa escala de 1.0 L até 8.0 L. O reator do tipo B possui uma camisa que permite a circulação de água para controlo de temperatura a partir de um termostatizador Thermomix®. Possui ainda a possibilidade de medir e controlar a agitação da mistura no reator, o pH, a temperatura e oxigénio dissolvido (OD), caudais de entrada de adição de reagentes e caudais de saída. A parte superior tem uma cobertura com 17 aberturas (Figura 2.2-B), sendo que as saídas número 2, 4, 5, 10, 13 foram utilizadas para o sensor de

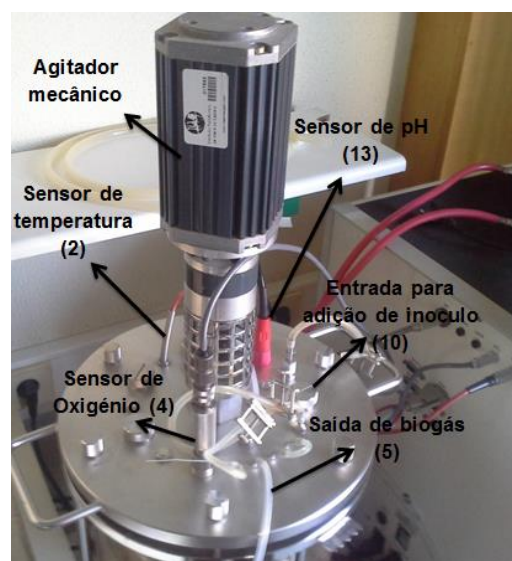


temperatura, sensor de oxigénio, saída de biogás, entrada para adição de inóculo e sensor de pH respetivamente. O controlador associado a este reator, B. Braun Biotech International MFCS/win IFB RS-422 (Figura 2.2-C), permite controlar e adquirir dados ao longo do tempo. É possível controlar e adquirir dados sobre os seguintes parâmetros: agitação, temperatura, pH, oxigénio dissolvido (OD), caudais de alimentação, controlo de volume de trabalho e nível de formação de espuma no reator. O reator tem ainda associado um computador da marca Dell que utiliza o software MFCS/win, versão 1.1, para aquisição de dados e visualização gráfica dos mesmos (Figura 2.2-D).

A calibração dos eléctrodos de pH e OD seguiu o procedimento normal. O eléctrodo de pH do reator tipo B é calibrado com dois padrões, o de pH 4 e o de pH 7 da marca Hanna instruments. O eléctrodo de OD foi calibrado com uma atmosfera de azoto para o valor 0% sat. OD e com uma atmosfera de oxigénio para o valor de 100% sat. de OD. Para esta calibração utilizaram-se balões de festa cheios com os gases respectivos.



A



B



C



D

**Figura 2. 2 - A- Figura ilustrativa do reator do tipo B; B- saídas utilizadas durante a elaboração deste trabalho experimental; C- controlador do reator do tipo B; D- sistema completo do reator do tipo B.**

A experiência 2 foi realizada a partir da montagem em série de 6 reatores *batch* simples de uso corrente em laboratório. Cada um destes reatores é constituído por um balão de fundo redondo de capacidade de 500 mL com uma só entrada, um aparelho Dean & Stark com ligações por adaptadores/válvulas e um balão de “festa” para recolha do biogás (Figura 2.3).



**Figura 2. 3 - Figura ilustrativa da experiência 2, com o pormenor do balão**



## 2.2 – CONTROLO DE TEMPERATURA

De forma a estudar a produção de biogás a partir de resíduos alimentares domésticos foram realizadas várias montagens experimentais, todas elas com controlo de temperatura no reator. Todas as experiências foram realizadas mantendo o volume de trabalho do reator a uma temperatura constante de 37°C, ao longo do processo. Esta temperatura foi controlada por um termostatzador Thermomix® da marca B. Braun Biotech International (Figura 2.4). Este equipamento mantém a circulação da água na camisa do reator a uma temperatura constante. A temperatura da sala de montagem experimental não foi sempre constante, em todas as experiências. A primeira montagem ocorreu num laboratório com regulação automática de temperatura ambiente, a qual se manteve nos 21 °C. A experiência 3 foi realizada dentro de uma incubadora a 37 °C. A partir da experiência 4, a temperatura dos laboratórios foi registada, uma vez que estes não possuem ar condicionado. Este parâmetro influencia a quantidade de biogás que é medido através do volume do contabilizador de gás, uma vez que este medidor de gás não está termostatzado (Tabela 2.1).



Figura 2. 4 - Termostatzador Thermomix®



## 2.3 – CONTABILIZADOR DE BIOGÁS

Na primeira parte deste trabalho foi utilizado um sistema para medição do biogás com uma capacidade volúmica de 60.0 cm<sup>3</sup>, que pertence à montagem experimental de medição do gás hidrogénio produzido na eletrólise da água, Heliocentris 372 Electrolyser da marca Hydro-Genius<sup>TM</sup> Professional (figura 2.5-A). No entanto este medidor possui um volume relativamente pequeno para o reator utilizado, e foi necessário elaborar um dimensionamento para um volume de 160.0cm<sup>3</sup>, com uma graduação de 2.0 cm<sup>3</sup>, cujo desenho técnico se encontra no Anexo 1 (Figura 2.5-B). Em todas as experiências, ou se utilizou o contabilizador de menor capacidade (60.0 cm<sup>3</sup>) ou o de maior capacidade (160.0 cm<sup>3</sup>) para medir o volume de gás e respetiva temperatura ambiente, que varia ao longo das experiências e que também foi registada. Utilizou-se água destilada como líquido de enchimento do contabilizador.



A



B

Figura 2. 5 - A- Heliocentris 372 Electrolyser da marca Hydro-Genius<sup>TM</sup> Professional, contabilizador de gás de 60.0 cm<sup>3</sup>; B- Contabilizador de gás de 160.0 cm<sup>3</sup>.



## 2.4 – QUANTIFICAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DOS GASES

A quantidade total dos gases recolhidos foi medida no contabilizador (descrito na secção 2.3). A sua composição foi analisada por cromatografia gasosa-espectrometria de massa (GC-MS) composta por um cromatógrafo da marca Thermo Scientific™ Trace™ 1310, um detetor de massa da marca Thermo Scientific™ Trace™ ITQ 900 e um amostrador automático da marca Thermo Scientific™ Trace™ TriPlus RSH 263277 (Figura 2.6). Para a separação foi aplicada uma coluna da Supelco 24246, Carboxen® - 1010 PLOT capillary column, 30m x 0.32mm (L x I.D.), diâmetro de partícula 15 µm. No programa utilizado aplicou-se uma rampa de temperatura:

Temperatura inicial: 35 °C

Tempo com temperatura inicial: 7.5 min

Rampa de temperatura: 10 °C/min

Temperatura final da rampa: 150 °C

Tempo com temperatura final da rampa: 30 min

Gás de arraste: Hélio

Caudal do gás arraste: 3.5 mL/min



Figura 2. 6 - Cromatógrafo de gás com detetor de massa da marca Thermo Scientific™ Trace™ 1310 / ITQ 900.

Para identificar os gases, foram recolhidas várias amostras de gases comerciais existentes nos laboratórios da ESTG-IPVC, tais como, dióxido de carbono



99.5%, do fornecedor Linde Sogás, Lda; oxigénio 99%, do fornecedor Linde Sogás, Lda; azoto 99.99% do fornecedor Linde Sogás, Lda; acetileno, da marca novacet ART. 580 e gás natural da rede que fornece o laboratório UMA da ESTG-IPVC (Anexo 2). Todas estas amostras, bem como as que foram retiradas a partir do contabilizador de biogás, que está ligado ao reator, foram recolhidas com uma metodologia desenvolvida neste trabalho e que se descreve a seguir.

Foi utilizado um vial específico da marca Thermo Scientific, Chromacol ThermoQuest 20 CV, com as dimensões de 22x75mm que corresponde a um volume de 20mL, para utilizar no carrossel da amostragem por head-space do amostrador do GC-MS. Este *vial* de vidro e a respetiva tampa metálica magnética (“Comp Blue Mag Cap”) de cor azul da marca Chromacol ThermoQuest 20-MCBC-ST3, contém um septa de um compósito, 20 mm MAGN.COMPOSITE CAP, BLUE, SILIC./PTFE, que permite amostrar o gás no amostrador automático do GC-MS. Para preparar a amostragem do gás retido no contabilizador de gás, é colocado um *vial* de vidro e a respetiva tampa metálica com septa no interior de um saco plástico. Este saco possui impermeabilidade aos gases de acordo com as especificações técnicas do fornecedor CASFIL, é um saco da marca ROVAC<sup>®</sup>A, com permeabilidade pelo teste OTR (23 °C, 0% H.R.) com a norma DIN 53380 o valor de de 47.5 cm<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup> d atm) e pelo teste WVTR (23 °C, 100% H.R.) com a norma ASTM F 1249, 1.91 g/(m<sup>2</sup>xd) para sacos de espessura 70 µm (Anexo 3). Ao saco foi acrescentado um tubo de silicone, selado a quente com cola silicone. Este tubo pode ser fechado ou aberto com uma mola, consoante as necessidades para fazer vácuo ou introduzir gás (Figura 2.7-A). Este saco com o tubo/mola que contém o *vial* e a tampa é selado. Depois de selado faz-se vácuo no sistema (Figura 2.7-A) com a ajuda do equipamento de embalar a vácuo dos laboratórios de processamento alimentar da ESTG-IPVC. Este equipamento é da marca VacuMIT<sup>®</sup>, e tem a capacidade de extração de 21 m<sup>3</sup>/h (Anexo 4). Só depois do vial e do saco estarem sob vácuo, é introduzido o gás no saco pelo tubo/mola até encher o vial e o saco. Finalmente a rosca azul do vial é lacrada com um alicate da Scientific<sup>™</sup> Trace<sup>™</sup> C4020-100 (Figura 2.7-B) a partir do exterior sem abrir o saco. Finalmente o saco é aberto para retirar o vial lacrado e analisar o gás com o GC-MS/Head Space.



**A**



**B**

**Figura 2. 7 - A- Sistema de recolha de gás; B- Alicate da ScientificTM TraceTM C4020-100.**



## 2.5- RESÍDUOS ALIMENTARES E CARACTERIZAÇÃO

Os resíduos alimentares utilizados neste estudo nas experiências 1 a 6, foram cedidos pelos Serviços de Ação Social do Instituto Politécnico de Viana do Castelo (SAS-IPVC) provenientes da preparação das refeições da cantina da Escola Superior de Tecnologia e Gestão (ESTG-IPVC). Nas experiências 7 e 8 utilizaram-se resíduos alimentares oriundos de uma habitação familiar.

Os resíduos alimentares utilizados são não cozinhados e compostos essencialmente por aparas de vegetais que resultam da preparação dos pratos quentes e frios. O tipo de resíduos utilizados variou das experiências 1 à 4, dependendo da disponibilidade de resíduos fornecidos pela cantina (Tabela 2.2). Nas experiências 5 à 7, foram selecionados sempre o mesmo tipo de resíduos, para manter constantes as condições experimentais. Assim foram recolhidos restos de alface, cascas de batata, de banana, de laranja, de maçã, de cenoura, e na experiência 8 introduziu-se intencionalmente arroz e feijão cozinhados (Tabela 2.2).

A mistura de resíduos alimentares preparada para cada experiência foi caracterizada através dos parâmetros: humidade e sólidos totais (ST), cinza, sólidos voláteis totais (SVT), sólidos fixos totais (SFT), N-Kjeldahl, carência química de oxigénio (CQO) e poder calorífico. Para os parâmetros da humidade, cinza, sólidos voláteis (SV), sólidos fixos (SF), N-Kjeldahl e carência química de oxigénio foram utilizados os métodos do SMEWW (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater), 2540-B, 2540-G (cinzas, SV e SF), 4500 Norg.-C e 5220-D respetivamente [43]. O poder calorífico foi determinado por análise térmica diferencial (ATD) num equipamento da marca Netzeh STA 409 EP, com uma aplicação informática Netzeh software, segundo uma metodologia desenvolvida por Alexandre, S. [44], usando o poder calorífico do sulfato de lítio ( $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ) como valor padrão, 228.1 kJ/kg, para o cálculo do valor da área na amostra a analisar. Este padrão tem uma reação de decomposição na gama da temperatura de queima dos resíduos alimentares estudados.



**Tabela 2. 2 - Quantidade e tipo de resíduos alimentares utilizados nas experiências de digestão da biomassa.**

		Exp.1	Exp.2	Exp.3	Exp.4	Exp.5	Exp.6	Exp.7	Exp.8					
Origem da biomassa		Cantina	Cantina	Cantina	Cantina	Cantina	Cantina	Habitação	Habitação					
Data da recolha		09-01-13	16-01-13	08-02-13	28-02-13	08-05-13	15-05-13	01-07-13	23-09-13					
Tipo de biomassa (% m/m)	Couve	(Nota 1)	(Nota 1)		24.96									
	Alface					16.64	16.45	16.90	12.49					
	Casca de pepino													
	Casca de tomate													
	Casca de nabo													
	Casca Alho francês			15.55										
	Casca de batata	(Nota 1)							100.00	59.49				
	Casca de banana													
	Casca de laranja	(Nota 1)												
	Casca de maçã													
	Casca de cenoura	(Nota 1)	(Nota 1)											
	Arroz							12.47						
	Feijão							12.50						
	Quantidade de resíduo alimentar adicionado (g)	Reator 1	570.86	150.00	152.05	203.67	493.11	495.43	500.62	1647.27				
Reator 2		621.9	(Nota 2)		203.77									

**Nota 1:** Resíduos não quantificados parcialmente;

**Nota 2:** Esta experiência foi elaborada a partir de 6 balões volumétricos com um volume de 500 mL contendo cada um deles aproximadamente 150 g de resíduos alimentares.



## 2.6 – INÓCULO E NUTRIENTES

Na experiência 1 e 5 não foi utilizado inóculo pois estas experiências serviram para avaliar o potencial de produção de biogás a partir dos microrganismos existentes nos vegetais (Tabela 2.1, secção 2.1).

Na experiência 3 foi utilizado como inóculo *Clostridium perfringens* e foram ainda adicionados 50.0 mL do nutriente *Brain Heart Infusion* (Tabela 2.1, secção 2.1).

Para as experiências 4, 6, 7 e 8 utilizou-se um inóculo proveniente da Estação de Tratamento de Águas Residuais da Areosa, Viana do Castelo. Este inóculo é obtido na estação a partir das lamas pós-reator, sendo denominado de lamas digeridas. Este inóculo fornece-nos uma flora microbiana mais vasta, que foi desenvolvida no reator de produção de biogás da ETAR. Este inóculo é um inóculo pós-reator. A recolha do inóculo da ETAR da Areosa, Viana do Castelo, ocorreu sempre no dia e com poucas horas de diferença, máximo 2 horas, da introdução do mesmo no reator a estudar.



## 2.7 – TAMPÃO

Durante a elaboração deste trabalho experimental utilizaram-se dois tipos de tampões com concentrações diferentes de modo a garantir um pH próximo do valor descrito pela literatura.

Na experiência 1 foram introduzidos no reator 20.0 mL que correspondem a 19.16g de uma solução diluída de tampão de fosfato na proporção de 1:1, isto é, 10ml de solução de tampão fosfato e 10 ml de água desionizada. O tampão fosfato foi preparado com as seguintes concentrações  $8.5 \times 10^{-2}$  g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ;  $21.75 \times 10^{-2}$  g  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ;  $33.4 \times 10^{-2}$ ;  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ;  $1.7 \times 10^{-2}$  g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  por 10 mL de solução aquosa. Para as experiências 6, 7 e 8 foi utilizado o tampão fosfato indicado anteriormente, porém sem adição de água. Foi introduzido de forma gradual até obter o pH entre 6.8 e 7.0, as seguintes quantidades desta mistura de tampão fosfato 8.5 g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ; 21.75 g  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ; 33.4 g;  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ; 1.7 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Para a experiência 6, num total de 1.7x a mistura anterior,  $1/5 + 1/10 + 1/4 + 14 + 1/4 + 1/5 + 1/5 + 1/4$ . Para a experiência 7: num total de 1.45x a mistura anterior  $1/5 + 1/5 + 1/5 + 1/5 + 1/5 + 1/4 + 1/5$ . Para a experiência 8, num total de 1.25x a mistura do tampão fosfato,  $1/5 + 1/5 + 1/5 + 1/4 + 1/5 + 1/5$ .



## 2.8 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Este procedimento experimental descreve todos os passos desde o processo de preparação da biomassa até à fase da montagem do reator.

No mesmo dia da recolha dos resíduos alimentares, procedeu-se a um corte manual e sem lâminas de modo a preservar a viabilidade dos microrganismos presentes. De seguida, os resíduos foram pesados e lavados com água destilada, ficando em água de lavagem pelo menos uma hora (Figura 2.8-A). Fez-se a separação da fração sólida da fração líquida e só então é que os sólidos são triturados e homogeneizados numa picadora Flama 1705 FL. (Figura 2.8-B), reservando-se a água de lavagem.

**A****B**

**Figura 2. 8 - A- Resíduos alimentares em água de lavagem depois de sofrerem um corte manual; B – Resíduos alimentares separados da água de lavagem e em fase de trituração.**

Após esta fase, todos os sólidos triturados são misturados, retirando-se uma amostra para se realizar a caracterização físico-química descrita na secção 2.5 (Figura 2.9-A). O reator é termostatizado à temperatura de 37°C de modo a obter o equilíbrio térmico do sistema (Figura 2.9-B).

**A****B**

**Figura 2. 9 - A- Resíduos alimentares triturados e homogeneizados; B- Reator em fase de processo**

Encontrando-se o sistema termostatzado, pesa-se a quantidade necessária para cada experiência e introduz-se no reator juntamente com a água de lavagem. Nesta fase mede-se o pH da mistura.

Por fim estabelecem-se as ligações (Esquema 2.1 e Figura 2.9-B). No caso do reator do tipo B foi efetuado o controlo e aquisição de dados da agitação, temperatura e oxigénio dissolvido.

Nas experiências 6, 7 e 8, numa fase inicial o reator recebeu ar com um caudal constante de 6 L/min. A partir da primeira fase de aerobiose, o caudal de ar foi cortado, foi introduzido o inóculo, fechou-se o reator e fez-se uma ligação ao contabilizador de gás (Esquema 2.1). Nas restantes experiências o reator foi encerrado após a adição da biomassa e/ou inóculo e imediatamente ligado ao contabilizador, sendo este o tempo zero da digestão (Tabela 2.3).

Os eléctrodos de pH e OD do reator tipo B foram calibrados sempre antes do início de cada experiência de acordo com o descrito na secção 2.1.

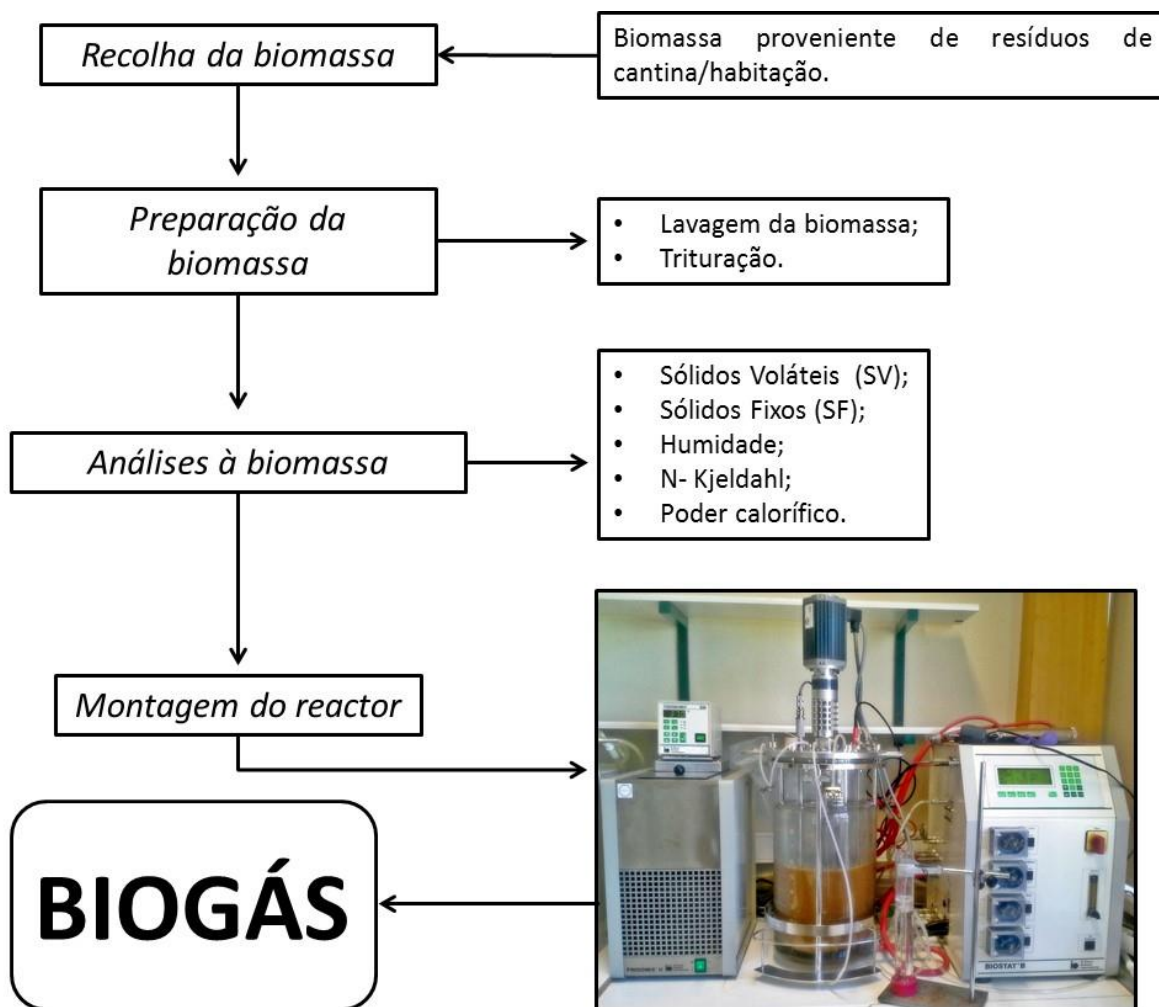


**Tabela 2. 3 - Descrição da composição e das condições experimentais dos reatores das várias experiências.**

			Exp. 1	Exp. 3	Exp. 4	Exp.5	Exp.6	Exp. 7	Exp.8
Biomassa (g)	Reator 1		570.86	152.05	203.67	493.11	495.43	500.62	1647.27
	Reator 2		621.90		203.77			(Nota 2)	(Nota 2)
Dias de arejamento			0	0	0	0	8	7	8
Adição	Água (g)	Reator 1		120.00		4780.26	4820.91	4500.00	6102.27
		Reator 2							
	Inóculo (g)	Reator 1		Clostridium perfringes	199.90 (Lama digerida ETAR Areosa)		319.38 (Lama digerida ETAR Areosa)	348.00 (Lama digerida ETAR Areosa)	356.00 (Lama digerida ETAR Areosa)
		Reator 2			(Nota 1)			340.00	359.72
		Hora introdução do inóculo			00:00	00:00		192:35 (8 dias)	173:30 (7 dia)

**Nota 1:** Nesta experiência é adicionada biomassa sem inóculo.

**Nota 2:** Nesta experiência é adicionado inóculo sem biomassa.



**Esquema 2. 1 - Esquema sistemático da preparação do reator tipo B utilizado neste estudo.**



Na experiência 1 utilizou-se um reator do tipo A em duplicado, o reator 1 e o reator 2. Introduziu-se biomassa em ambos os reatores, 571g e 622g respetivamente (Tabela 2.1) tendo-se acrescentado uma solução tampão no reator 2. Neste processo, para cada reator, foi utilizado um contabilizador de gás de modo a quantificar o volume de biogás produzido (Figura 2.5). Foram ainda acopladas a cada reator duas armadilhas com reagentes específicos, uma com solução de hidróxido de sódio e outra com solução de ácido bórico. Nesta montagem, as duas armadilhas foram colocadas em série no circuito de receção do biogás, entre o reator e o seu contabilizador de gás, antes de dar início à experiência (Figura 2.10). Assim, na experiência 1, na primeira armadilha foi adicionado hidróxido de sódio (50.0 mL) com uma concentração de 0.1 M e fenolftaleína como indicador. A solução assim preparada, que apresenta uma cor rosa, permite quantificar o dióxido de carbono produzido e passa de cor rosa a incolor quando todo o hidróxido de sódio reage com o dióxido de carbono produzido no reator. Na segunda armadilha foi adicionado ácido bórico 4% m/v (25.0 mL) com indicador combinado. A preparação do ácido bórico 4% seguiu o seguinte procedimento: 40.0 g de ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) foram dissolvidos em 500.0 mL de água destilada; foram adicionados 100 mL de indicador combinado e o volume de solução acertado até 1 L. O indicador combinado foi preparado da seguinte forma: 0.2 g de vermelho de metilo foram dissolvidos em 100.0 mL de etanol e 0.1 g de azul de metileno dissolvidos em 50 mL de etanol; misturou-se a solução de vermelho de metilo e azul de metileno de forma a formar o indicador combinado. O ácido bórico preparado desta forma apresenta uma cor roxa, e permite quantificar os compostos azotados livres libertados. Esta solução passa de cor roxa a cor verde quando há passagem de gás amónia ( $\text{NH}_3$ ), que reage com o ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) para formar o par base ácido conjugado  $\text{H}_2\text{BO}_3^-:\text{NH}_4^+$ .



**Figura 2. 10 - Experiência 1: reatores com duas armadilhas cada**

Numa fase inicial de desenvolvimento deste estudo foi realizada a experiência 2, onde não foi possível recolher o gás produzido porque os balões utilizados para recolha ficaram danificados devido propriedades químicas desse gás.

Realizaram-se quatro experiências com adição de inóculo à biomassa, experiências 4, 6, 7 e 8 da Tabela 2.1. Para avaliar a produção de biogás a partir da biomassa sem inóculo ou a partir do inóculo sem biomassa, incluiu-se um segundo reator nas experiências 4, 7 e 8. Assim, exceto na experiência 6, as restantes decorreram com dois reatores simultaneamente. No reator 1, introduziu-se biomassa e inóculo, no reator 2 introduziu-se ou só inóculo ou só biomassa. Por exemplo, na experiência 4 (Figura 2.11-A), utilizou-se um reator do tipo A, que contém resíduos alimentares e inóculo, em paralelo com um outro reator do tipo A, apenas com resíduos alimentares. A partir da experiência 6 (Figura 2.11-B) inclusive, utilizou-se um reator do tipo B para avaliar a produção de biogás a partir da biomassa alimentar com adição de inóculo. Na experiência 5 também se utilizou o reator tipo B, mas com biomassa sem inóculo. O reator que contém biomassa com inóculo é denominado reator 1. Nas experiências 7 e 8 em paralelo com o reator 1 (que contém biomassa e inóculo) estudou-se um reator 2 apenas com inóculo (Figura 2.11-C e 2.11-D). As experiências do reator 2 são consideradas como brancos das experiências do reator 1.





A



B



C



D

Figura 2. 11 - A- Figura da montagem da experiência 4, com reator do tipo A; B- Figura da experiência 6, com reator do tipo B; C- Figura da experiência 7, com reator do tipo B e com reator do tipo A; D- Figura experiência 8, com reator do tipo B e com reator do tipo

Para estudar a produção de biogás a partir de uma cultura pura de bactérias anaeróbias, foi realizada uma experiência com apenas um género de biomassa alimentar (casca de batata) e bactérias do tipo *Clostridium perfringens* (experiência 3 da tabela 2.1). A temperatura de 37°C, foi controlada através de uma incubadora, e foi introduzido um kit de anaerobiose (Oxoid AN 0035) para tornar a atmosfera no interior do reator isenta de oxigénio, aplicando uma torre de secagem tal como aparece na Figura 2.12. Nesta montagem foi acoplado um saco plástico da marca ROVAC®A fornecida pela empresa CASFIL com permeabilidade pelo teste OTR WVTR (23 °C, 100% H.R.), norma ASTM F1249, 1.91 g/(m<sup>2</sup>xd) para sacos de espessura 70 µm. Este iria permitir recolher o gás formado.



**Figura 2. 12 - Figura da montagem da experiência 3.**





## **– CAPÍTULO 3 –**

# **RESULTADOS E DISCUSSÃO**



### 3- RESULTADOS E DISCUSSÃO

A digestão anaeróbia de matéria orgânica em reator *batch* sob condições de 37°C e pH 7 envolve a fase lenta de conversão de moléculas orgânicas complexas tais como proteínas, hidratos de carbono e lípidos em ácidos orgânicos, acetatos, hidrogénio e dióxido de carbono, realizada pelas bactérias fermentativas seguida da fase acetogénese realizada pelas bactérias acetogénicas [26]. Numa terceira fase, esta mais rápida, estas substâncias servem de substrato para as bactérias metanogénicas produzirem o metano (Esquema 1.3, secção 1.3.3). Durante este trabalho foram realizadas oito experiências para estudar a produção de biogás a partir da fermentação de resíduos alimentares em reator *batch*. Estas foram monitorizadas de forma a recolher a mistura do gás produzido para quantificação e análise (Tabela 2.1, secção 2). Contudo para a experiência 2 só serão analisados os dados referentes à caracterização dos resíduos alimentares, porque o gás produzido danificou os balões utilizados para recolha do mesmo, não possibilitando a quantificação e análise (Figura 2.3, secção 2.1). Além da quantidade de gás produzido e do estudo da sua composição, na experiência 8 também se monitorizou a variação da composição da biomassa dentro do reator ao longo da fermentação para estudo da cinética do processo.

O processo de digestão anaeróbia é um processo complexo, pelo que requer a presença de uma vasta gama de microrganismos. Assim, neste estudo foram realizadas experiências com e sem a presença de inóculo para avaliar a influência deste na produção de biogás (Tabela 2.1, secção 2). O inóculo utilizado foi recolhido sempre no mesmo local mas em períodos de tempo diferentes, consoante a necessidade de utilização ao longo do trabalho.



### 3.1- RESÍDUOS ALIMENTARES

As amostras de resíduos alimentares utilizados ao longo deste trabalho foram caracterizadas quanto à sua composição e determinação do poder calorífico inferior (PCI) (Tabela 3.1). Os resultados obtidos nas análises físico-químicas, as fórmulas de cálculo e a análise dos resultados, média e desvio padrão (D.P.), encontram-se descritos no Anexo 5-11.

**Tabela 3. 1 - Valor médio e desvio padrão da composição (% m/m) e poder calorífico inferior (PCI) dos resíduos alimentares.**

	Humidade (média ± D.P.)	Sólidos Totais	Sólidos Voláteis		Sólidos Fixos		N- Kjeldahl	PCI	
		Resíduo seco	Na biomassa fresca (média ± D.P.)	No resíduo seco	Na biomassa fresca (média ± D.P.)	No resíduo seco	No resíduo seco	No resíduo seco (kcal/kg)	No resíduo seco (MJ/kg)
Exp. 1	89.20±0.43	10.80	10.37±0.39	96.02	0.87±0.05	8.06	0.22		
Exp. 2	89.75±0.34	10.25	9.31±0.28	90.83	0.94±0.08	9.17		695.68	2.91
Exp. 3	78.66±1.22	21.34	18.76±1.34	87.91	1.84±0.13	8.62	0.39	476.32	1.99
Exp. 4	82.00±0.40	18.00	17.03±0.44	94.61	1.15±0.04	6.39	0.24	590.69	2.47
Exp. 5	83.41±0.44	16.59	15.77±0.25	95.06	0.69±0.20	4.16	0.18	718.23	3.01
Exp. 6	84.66±0.41	15.34	14.67±0.30	95.63	0.79±0.12	5.15	0.17	718.23	3.01
Exp. 7	84.12±0.07	15.88	15.18±0.25	95.56	0.78±0.21	4.90	0.17	683.53	2.86
Exp. 8	84.91±0.15	15.09	14.17±0.20	93.91	0.61±0.06	4.04	0.28	439.76	1.84

Das oito amostras de biomassa aplicadas nas oito experiências respetivas, a média obtida em cada amostra para o resíduo seco, varia entre o mínimo de 10.25% e máximo de 21.34% m/m. Os sólidos voláteis no resíduo seco variam entre 87.91-96.02 % m/m (Tabela 3.1). Estes valores são comparáveis com o conteúdo de sólidos totais, que varia de 5-30% m/m e de sólidos voláteis no resíduo seco, 76-95% m/m, da biomassa utilizada para a produção de biogás da literatura (Tabela 3.2) [45]. Na experiência 3, a biomassa utilizada foi apenas casca de batata tendo esta uma percentagem de sólidos voláteis no resíduo seco inferior relativamente as restantes amostras de biomassa (Tabela 3.1).

**Tabela 3. 2 - Valores típicos de resíduos orgânicos utilizados em processos de digestão anaeróbia [45].**

	% Sólidos totais	% Sólidos voláteis nos sólidos totais
Resíduos vegetais	5-20	76-90
Resíduos orgânicos municipais	15-30	80-95

Considerando as amostras dos resíduos alimentares utilizados nas experiências 5, 6 e 7, com semelhança no tipo de resíduos alimentares (Tabela 2.2, secção 2.5), todas elas contêm igual massa de alface, cascas de batata, cenoura, banana, laranja e maçã, o resíduo seco médio varia entre 15.34 e 16.59% m/m. Assim, verificou-se que se se utilizar sempre o mesmo tipo de resíduos alimentares com a mesma percentagem mássica de cada componente, mesmo com amostra de meses diferentes, maio e julho, como aconteceu nas amostras 5, 6 e 7, o resíduo seco varia menos de 10% entre amostragens. Na experiência 8, introduziram-se resíduos alimentares cozinhados, tais como arroz e feijão, com teor de azoto mais elevado (Tabela 3.1). Esta alteração provocou um aumento de 64.71% no conteúdo de azoto contido na biomassa. Esta alteração teve como objetivo avaliar o efeito do aumento do nutriente azoto na biomassa, para a produção do biogás.

A determinação do PCI foi efetuado utilizando um método interno e para confirmar estes valores seria necessário utilizar o método de análise com bomba calorimétrica, cujos resultados são mais exatos. O calorímetro de bomba está especialmente vocacionado para medir o conteúdo energético de combustíveis ou valor calórico dos alimentos. Os valores calóricos são as entalpias de combustão. Na Tabela 3.3 seguinte apresentam-se alguns destes valores para alimentos secos e alguns combustíveis [23].

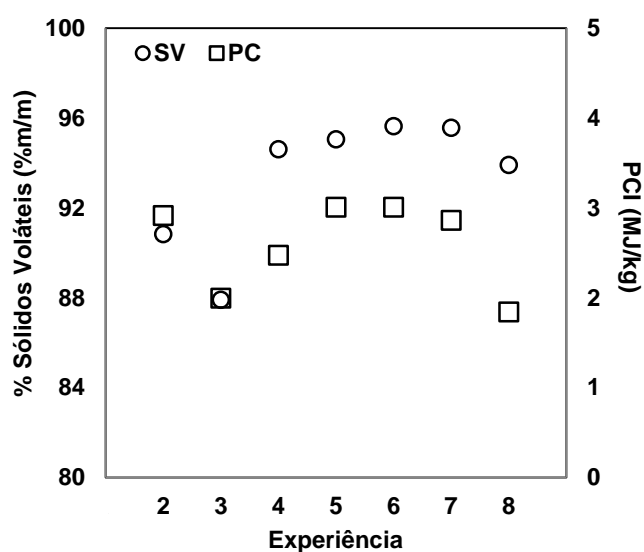
**Tabela 3. 3 - Valores calóricos de alimentos e de alguns combustíveis comuns [23].**

Substância	$\Delta H$ combustão (kJ/g) ou (MJ/kg)	Cálculo
Maçã	2	47.8 Cal/100 g maçã (nota 1)
Batatas	3	71.7 Cal/100 g batata (nota 1)
Madeira	20	----
Gás natural	50	-----
Biomassa exp. 3 (batata)	-----	47.6 Cal/100g biomassa
Biomassa exp. 5 (mistura com igual %m/m batata e maçã)	-----	71.8 Cal/100g biomassa

**Nota 1:** 1 Cal (nutricional) = 4.184 kJ (1 Cal nutricional = 1000 cal); 1 cal termoquímico = 0,004184 kJ (isto é, 1 kcal = 4.184 kJ). **Nota 2:** obtido a partir dos valores da Tabela 3.1.

O que se verifica a partir da Tabela 3.3, é que os valores obtidos para o PCI das biomassas utilizadas neste trabalho estão de acordo com os valores energéticos dos alimentos (em resíduo seco) da literatura. Por esta razão podemos concluir que o método interno utilizado não deverá ter erros significativos.

Teoricamente, o poder calorífico está relacionado com os sólidos voláteis na biomassa, sendo de esperar uma relação direta entre este parâmetro e o valor de percentagem de sólidos voláteis no resíduo seco. Assim verifica-se que a biomassa da experiência 3 tem um valor de SV no resíduo seco inferior aos restantes, sendo o valor do PCI obtido também inferior às restantes amostras de biomassa. Como se pode verificar do Figura 3.1, há uma relação direta entre estes dois parâmetros em todas as amostras de biomassa, exceto para as amostras das experiências 2 e 3. Este facto pode ser devido a erros experimentais nas determinações ou porque a composição da biomassa é diferente (Tabela 2.2, secção 2.5).



**Figura 3. 1 - Representação gráfica dos sólidos voláteis no resíduo seco (%m/m) (SV) e do poder calorífico inferior (MJ/kg) (PCI) das experiências 2-8.**

Na Tabela 3.4 apresentam-se entre outros parâmetros os valores de sólidos por volume de trabalho do reator (g/L) (sólidos totais e os sólidos voláteis) e a percentagem de conversão dos mesmos no final do processo. Estes valores foram obtidos a partir da quantidade de biomassa adicionada (g) e do volume de trabalho do reator (L), cujos cálculos se encontram descritos no Anexo 12. O volume de trabalho do reator foi obtido a partir do volume ocupado pela biomassa adicionada, caso das experiências 1 e 4. No caso das experiências 3, 5, 6, 7 e 8 o volume de trabalho é obtido a partir do volume total da biomassa mais os líquidos de lavagem e água de diluição (Tabela 3.4).

**Tabela 3. 4 - Descrição da composição do reator antes da fermentação ( $t_0$ ) e a percentagem de conversão dos SVT depois da fermentação.**

Exp	Reator	Volume de trabalho do reator (L)	Biomassa inicial (g)	Água adicionada (g)	Biomassa por volume de trabalho do reator (g/L)	ST contidos na biomassa (g)	ST por volume de trabalho no reator (g/L)	SVT contidos na biomassa (g)	SVT por volume de trabalho do reator (g/L)	% Conversão da biomassa calculada nos SVT (%m/m)		Rend. da produção de biogás (%m/m)
1	1	0.50	570.86		1141.72	61.65	123.31	59.20	118.40			
	2	0.50	621.90		1243.80	67.17	134.33	64.49	128.98			
3	1	0.27	152.05	120.00	558.90	32.45	119.27	28.52	104.85			
4	1	0.40	203.67		504.67	36.66	90.84	34.69	85.95			
	2	0.20	203.77		1000.00	36.68	180.00	34.70	170.30			
5	1	5.27	493.11	4780.26	93.51	81.81	15.51	77.76	14.75			
6	1	5.32	495.43	4820.91	93.19	76.00	14.30	72.68	13.67			2.03
7	1	5.00	500.62	4500.00	100.11	79.50	15.90	75.97	15.19			1.63
8	1	7.75	1647.27	6102.27	212.56	248.61	32.08	233.47	30.13	Aerobiose	57.76	3.1 (13.3)
										Anaero.	35.01	

Os sólidos voláteis totais contidos na biomassa são um parâmetro relevante para determinar o valor da água de diluição da amostra de biomassa (incluindo a água de lavagem da biomassa) necessária até à concentração pretendida de sólidos voláteis totais por volume de trabalho no reator (g/L) (Tabela 3.5). Uma vez que é a partir dos SVT que as bactérias produzem o biogás, ao longo deste estudo variou-se a concentração de matéria orgânica contida no reator. Na experiência 4, aplicou-se uma carga de sólidos voláteis por volume de trabalho do reator de 85.95 g/L, semelhante aos autores W.S. Lopes et al. [46], que utiliza um valor próximo de 72 g/L (Tabela 3.5). Verificou-se que este valor dificulta a agitação mecânica, assim como a homogeneização da mistura e não permite uma amostragem correta para a caracterização do conteúdo do reator ao longo do tempo. Na experiência 1, utilizou-se um valor superior, 118.40 e 128.98 g/L de SVT por litro de volume de trabalho. Verifica-se que tanto o valor anterior (85.95 g/L) como este último, são valores de biomassa muito difíceis de trabalhar num reator de produção de biogás, porque sem agitação mecânica, a mistura provavelmente não terá a mesma composição em todos os pontos. Esta mistura é semelhante a uma mistura para compostagem, onde não há adição de água.

**Tabela 3. 5 - Composição do reator no tempo inicial ( $t_0$ ) antes do início da fermentação.**

Literatura	Reator biomassa	SVT na biomassa (g/L)	Volume de trabalho do reator (L)	Biomassa por volume de trabalho do reator (g/L)	ST por volume de trabalho no reator (g/L)	SVT por volume de trabalho do reator (g/L)
W.S. Lopes <i>et al.</i> [46]	Resíduos Municipais orgânicos	----	20.00	500	100 <b>Nota 1</b>	71.55
		----	20.00			66.10
		----	20.00			69.35
		----	20.00			66.35
Mi Jung Park <i>et al.</i> [47]	molasses	501.2	2.5	----	14.45	12.5
Prasad Kaparaju <i>et al.</i> [48]	Resíduos suinicultura	----	0.255	----	----	1.19

Nota 1: o autor refere 10 kg de biomassa total por 20 L volume de trabalho e 80% de humidade na biomassa.

Nas experiências 5, 6 e 7, aplicou-se uma carga de sólidos voláteis totais, de aproximadamente 14 g/L, semelhante à utilizada em trabalhos de outros autores, Mi Jung Park *et al.* [47], que utilizam 12.5 g/L (Tabela 3.5). Verificou-se que os valores de SVT no volume de trabalho do reator destas últimas experiências permitiram a agitação mecânica e facilita a carga e descarga do reator. Este parâmetro varia de trabalho para trabalho na literatura e depende do tipo de biomassa. O autor Prasad Kaparaju *et al.* [48] utiliza concentrações muito inferiores, na ordem de 1.19 g/L, às utilizadas neste trabalho. Assim, nas primeiras experiências utilizaram-se concentrações de SVT por volume de trabalho do reator semelhantes ao trabalho com resíduos sólidos orgânicos [46], enquanto que nas últimas experiências, diluíram-se os resíduos alimentares para concentrações semelhantes ao trabalho com os resíduos da produção do açúcar [47]. Só no último reator foi efetuada amostragem para a caracterização do conteúdo do reator ao longo do tempo.



**Tabela 3. 6 - Comparação entre a biomassa utilizada e a biomassa usada em trabalhos publicados (g/kg).**

Experiência	ST	SFT	SVT	Humidade	TN	TCOD <sub>cr</sub>
1	108.0	8.7	103.7	892.0	2.2	
3	213.4	18.4	187.6	786.6	3.9	
4	180.0	11.5	170.3	820.0	2.4	
5	165.9	6.9	157.7	834.1	1.8	
6	153.4	7.9	146.7	846.6	1.7	
7	158.8	7.8	151.8	841.2	1.7	
8	150.9	6.1	141.7	849.1	2.8	188.0
Literatura						
Wilton Silva Lopes et al.[46]	200	57	143	800	----	----
		68	132		----	----
		61	139		----	----
		67	133		----	----
Mi Jung Park et al. [47]	723.40	96.12	627.28	270.70	47.31	1354.44
Prasad Kaparaju et al.[48]	120.0*	18.0*	102.0*	----	1.4*	150.0*

\* os valores são fornecidos em g/L

Comparando a composição da biomassa utilizada com a da literatura, verifica-se que exceto a biomassa resultante da produção do açúcar, as restantes biomassas contêm um valor de humidade, ST, SVT na ordem das 800 g/kg e 100-250 g/kg respetivamente. Quanto ao azoto Kjeldahl, com a mesma exceção da “molasses”, os valores são na mesma ordem de grandeza, entre 1.7-3.9 g/kg.

Foi elaborado um estudo referente ao poder energético que os resíduos alimentares poderiam fornecer. Assim sendo, foram estudadas duas perspetivas diferentes, uma que vai de encontro a este estudo, na qual foi analisado o poder energético que seria fornecido caso o biogás produzido fosse queimado e a rentabilização energética dos resíduos alimentares através da sua queima.

Relativamente à primeira hipótese, que permite observar a rentabilização energética através da produção de biogás obtido por digestão anaeróbia, foi elaborado o cálculo da rentabilização tendo em conta que cerca de 60% da produção de gás corresponde ao gás metano [21]. Segundo o despacho n.º 17313/2008 [49], o PCI do metano é 50 MJ/kg, ou seja, 8544.09 kcal/m<sup>3</sup>. Neste sentido, tendo em conta que na



experiência 8 foram produzidos  $58.58 \times 10^{-4} \text{ m}^3$  de biogás, o conteúdo energético correspondente é de 30.03 kcal ( $8544.09 \text{ kcal/m}^3 \times 58.58 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \times 0.60$ , Tabela 3.7).

**Tabela 3. 7 - Cálculo energético a partir da queima do biogás.**

Experiência	Resíduo Alimentar (g)	Conversão em biogás ( $\text{dm}^3$ )	% $\text{CH}_4$	Energia libertada na combustão do biogás obtido (kcal/ kg húmido de biomassa inicial)
6	495.43	1.202	60	12.44
7	500.62	1.010		10.30
8	1647.27	5.858		18.23

A energia libertada pela queima da biomassa foi determinada por Análise Térmica Diferencial, ATD (secção 2.5). Segundo a Tabela 3.8, o PCI da biomassa utilizada na experiência 8 é de 439.76 kcal/kg seco, ou seja, atendendo aos 84.91% de humidade, em base húmida o PCI da biomassa da experiência 8 é 66.37 kcal/kg de biomassa húmida, Tabela 3.8.

**Tabela 3. 8 - Cálculo energético a partir da queima dos resíduos alimentares**

Experiência	PCI <sub>s</sub> kcal/kg seco	Biomassa seca (kg)	Biomassa húmida (kg)	PCI <sub>H</sub> kcal/kg hum
6	718.23	0.1915	1.25	110.18
7	683.53	0.2049	1.29	108.55
8	439.76	0.1478	0.98	66.37

Com este cálculo do poder calorífico da biomassa, conseguiu-se efetivamente chegar ao valor que seria fornecido pela biomassa quer em base seca (439.76 kcal/kg biomassa seca) quer em base húmida (66.371 kcal/kg biomassa húmida). Contudo, existe um fator a ter-se em conta que é o grau de humidade que a biomassa estudada possui, encontrando-se este nos 84%. Assim sendo, é necessário calcular a energia necessária para que possamos ter uma queima eficiente.

Relativamente ao grau de humidade foi consultado o valor padrão de humidade das *pellets* (9%) [50], de modo a ter-se uma indicação da humidade a extrair ao resíduo alimentar, ou seja, 75% da massa da biomassa inicial.



Neste sentido, para obter 1 kg de biomassa seca é necessário 4 kg de resíduos alimentares, pelo que será necessário gastar 2031 kcal para obter 1 kg de biomassa (9% humidade), o que significa que o balanço energético é negativo. No entanto, se se utilizarem esses 4 kg de biomassa húmida para o processo de digestão anaeróbia consegue-se retirar dela 72.92 kcal ( $18.23 \text{ kcal/kg biomassa húmida} \times 4 \text{ kg biomassa húmida}$ ) no caso da experiência 8. Por outro lado, este valor não será o real pois como se pode ver na Tabela 3.3, a percentagem que se possui de conversão em biogás é de apenas 35.01% do total. Assim, caso fosse possível aproveitar 100% do biogás produzido pelos resíduos alimentares, a quantidade total de energia obtida seria de 208.28 kcal ( $\frac{72.92 \text{ kcal} \times 100\%}{35.01\%}$ ), por isso do ponto de vista energético, a utilização dos resíduos alimentares para produzir biogás é mais vantajoso devido à necessidade de utilização de energia para secar o resíduo antes da queima. Por este motivo, caso a opção seja a queima dos resíduos, deve ser equacionada a instalação de um sistema de aproveitamento do calor dos gases de combustão para a secagem do resíduo, minimizando os custos de secagem.

Segundo a literatura, a digestão anaeróbica é um processo de conversão microbiana que ocorre em ambiente aquoso. Assim, as fontes de biomassa que contêm níveis elevados de água podem ser convertidas em energia sem ser necessário qualquer pré-tratamento. Por outro lado a combustão, apenas oferece um balanço positivo de energia caso o teor de humidade seja inferior a 60%, porém mesmo nestes casos a maior parte de energia armazenada na biomassa é utilizada na evaporação da água [51].



## 3.2- PROCESSOS FERMENTATIVOS

### 3.2.1 - EXPERIÊNCIA 1 – BRANCO REATOR A

Iniciou-se este estudo, com uma experiência onde se adicionaram os resíduos alimentares não cozinhados, sem introdução de inóculo e esta experiência serviu para avaliar o potencial de produção de biogás a partir dos microorganismos existentes nos vegetais (Figura 3.2-A, experiência 1, Tabela 2.1, secção 2). Utilizou-se um reator do tipo A, tendo esta experiência sido repetida mais tarde com um reator do tipo B (Figura 3.2-B, experiência 5, Tabela 2.1). Ao longo desta primeira experiência com a duração de 49 dias, verificou-se que não houve formação relevante de biogás. A produção de biogás foi quantificada através do contabilizador de gás (Figura 2.5 A-B secção 2.3), sendo este tipo de quantificação semelhante a alguns estudos já desenvolvidos [52].

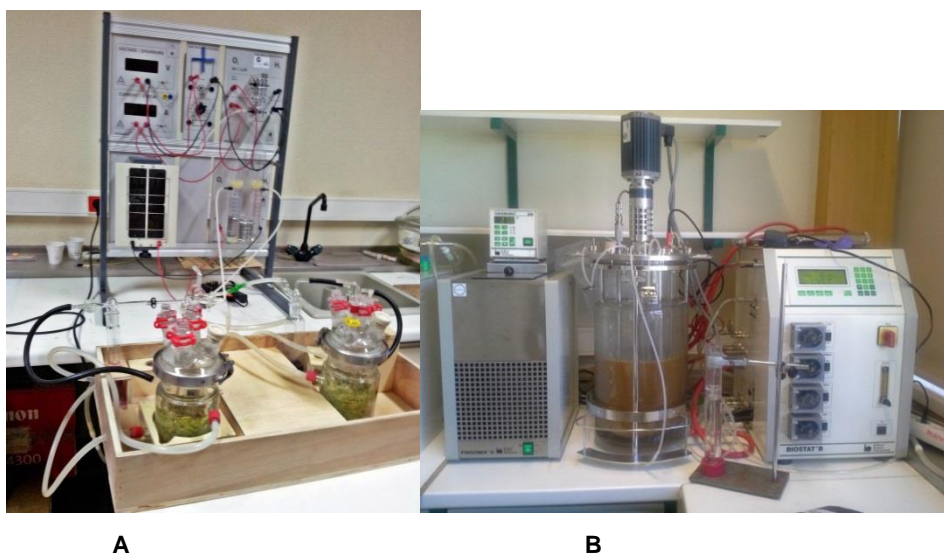


Figura 3. 2 - A- Figura experiência 1, com reator do tipo A; B- Figura experiência 5, com reator do tipo B.

Os dois reatores da experiência 1 ( $A_1$  e  $A_2$ ) foram equipados com duas armadilhas no circuito de receção do biogás, colocadas entre o reator e o contabilizador de gás, sendo que no início da experiência a armadilha 1 possuía 50.0 mL de NaOH com uma concentração de 0.1 M que corresponde a  $5.0 \cdot 10^{-3}$  mol de NaOH ( $50.0 \cdot 10^{-3} \text{ L} \times 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$ ). No final desta experiência, que decorreu durante 49 dias a 37°C (Tabela 2.1), determinou-se a quantidade de NaOH na armadilha titulando

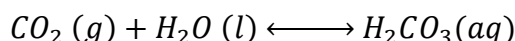


com HCl 0.1008 N onde se gastou 0.30 mL e 6.90 mL desta solução para o reator A<sub>1</sub> e A<sub>2</sub> respetivamente (Tabela 3.9).

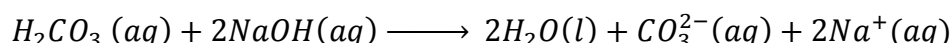
**Tabela 3. 9 - Composição das armadilhas utilizadas no circuito de receção de gases da E1**

	Volume HCl titulado Reator A <sub>1</sub>	Volume HCl titulado Reator A <sub>2</sub>
Armadilha 1 (50 mL NaOH 0.1 M)	0.30 mL	6.90 mL
Armadilha 2 (25 mL ácido bórico 4%)	Roxo não mudou de cor	Roxo não mudou de cor

Nesta determinação verifica-se que a armadilha 1 do reator A<sub>1</sub> tem  $0.0302 \times 10^{-3}$  mol NaOH ( $0.1008 \text{ M} \times 0.3 \times 10^{-3} \text{ L}$ ) no final dos 49 dias. A quantidade de NaOH consumido na armadilha durante a experiência corresponde a  $4.97 \times 10^{-3}$  mol NaOH ( $5.0 \times 10^{-3} - 0.0302 \times 10^{-3}$  mol de NaOH). Considerando que todo o ácido que reagiu com o NaOH na armadilha é o gás CO<sub>2</sub>, da estequiometria da Equação (3.1) (3.2) verifica-se que  $4.97 \times 10^{-3}$  mol NaOH corresponde a  $2.48 \times 10^{-3}$  mol de CO<sub>2</sub> ( $\frac{4.97 \times 10^{-3}}{2}$ ), ou seja, 0.11 g de CO<sub>2</sub> ( $2.48 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 44 \text{ g/mol}$ ) ou 60.64 mL nas condições de 1 atm e 25 °C (24.465 L/mol).



**Equação 3. 1**



**Equação 3. 2**

De forma semelhante a armadilha 1 do reator A<sub>2</sub> tem  $0.696 \times 10^{-3}$  mol NaOH ( $0.1008 \text{ M} \times 6.90 \times 10^{-3} \text{ L}$ ) no final dos 49 dias. A quantidade de NaOH consumido na armadilha durante a experiência corresponde a  $4.304 \times 10^{-3}$  mol NaOH ( $5.0 \times 10^{-3} - 0.696 \times 10^{-3}$  mol de NaOH). Considerando que todo o ácido que reagiu com o NaOH na armadilha é o gás CO<sub>2</sub>, corresponde  $2.15 \times 10^{-3}$  mol de CO<sub>2</sub> ( $\frac{4.30 \times 10^{-3}}{2}$ ), ou seja, 0.095 g de CO<sub>2</sub> ( $2.15 \times 10^{-3} \times 44$ ) ou 52.62 mL nas condições de 1 atm e 25°C (24.465 L/mol).



Em relação à armadilha 2 do reator A<sub>1</sub> e do reator A<sub>2</sub>, que continha o ácido bórico, não se observou alteração da cor roxa da solução, pelo que se pode concluir que não ocorreu libertação de aminas voláteis.

Durante a realização desta experiência não se observou alteração no nível da água dos contabilizadores de biogás, quer no reator A<sub>1</sub> e A<sub>2</sub>. Assim, conclui-se que o volume de biogás produzido nesta experiência é contabilizado unicamente a partir das armadilhas e porque reage com o hidróxido de sódio, é uma substância com propriedades ácidas, sendo o mais provável o dióxido de carbono. Podem no entanto ter sido produzidos outros gases ácidos. No reator A<sub>1</sub> e reator A<sub>2</sub>, formou-se 60.64 mL e 52.62 mL respetivamente de gases com propriedades ácidas. Verifica-se uma menor produção de gás no reator A<sub>2</sub>, 13% menos, ao qual foi adicionado tampão o que resultou num pH inicial de 5.46. Esta diferença não é significativa, uma vez que o rendimento mássico de biogás produzido ou conversão de biomassa, considerando a massa de biogás produzida na forma de dióxido de carbono e a massa de sólidos voláteis adicionados ao reator, representa 0.19% de conversão de biomassa para o reator A<sub>1</sub> e 0.15% no caso do reator A<sub>2</sub> ( $\frac{m_{CO_2}}{m_{SV}} \times 100\%$ ) (dados da Tabela 2.1 e Tabela 3.1). Isto é, 59.20 g de SV do reator 1 (SVT por volume de trabalho do reator (g/L) × Volume reator (L); Tabela 3.4) foram convertidas em 0.11 g de dióxido de carbono nestas condições, resultando num rendimento do processo de 0.2% m/m. A composição do biogás obtido a partir de diferentes tipos de sistemas de produção, tem dois constituintes principais, metano e dióxido de carbono. Os restantes gases, oxigénio, azoto, sulfeto de hidrogénio, benzeno e tolueno, estão presentes em quantidades traço [53].

Após este resultado, conclui-se que ao fim de 49 dias e com as condições aplicadas no processo a produção de biogás é muito reduzida, e só é formado gás armadilhado por solução de hidróxido de sódio, provavelmente dióxido de carbono, o que vai ao encontro da composição do biogás descrito por outros autores [53]. Assim, verifica-se a necessidade de alterar as condições experimentais e nomeadamente adicionar um inóculo. Esta experiência é considerada como “branco” neste estudo.

### 3.2.2 - EXPERIÊNCIA 2

Quando se inicia a experiência 2, realizou-se uma montagem em série com seis balões volumétricos de fundo redondo e de vidro, de 500.0 mL. O método utilizado



para captura de biogás foram balões de “festa” (Figura 2.3, secção 2.1), porque só existiam dois contabilizadores de gás no laboratório. Devido ao facto de estas fermentações serem demoradas, pretendia-se estudar vários fatores simultaneamente. Nesta experiência todos os reatores ficaram com os balões danificados ao fim de 3 dias. No final do primeiro dia começou a observar-se o enchimento parcial dos balões, no entanto estes começaram a dissolver e romperam em várias zonas (Figura 2.3, secção 2.1). Segundo a literatura um dos gases que é formado em muito pequena quantidade nestes processos é o sulfeto de hidrogénio ( $H_2S$ ). Este gás tem um limiar de odor muito baixo e é bastante corrosivo [54]. Esta experiência teve que ser suspensa, porque devido à formação deste gás ou de outro com propriedades corrosivas não foi possível recolher o gás formado. Outros autores descrevem a composição do biogás produzido a partir de diferentes biomassas e referem a presença de sulfeto de hidrogénio em concentrações que variam de 32- 428 ppm [53]. Assim conclui-se que para o estudo de produção de biogás à escala laboratorial, terão que ser utilizados materiais compatíveis com as propriedades dos gases formados.

### 3.2.3 EXPERIÊNCIA 3 – BATATA COM INÓCULO

Quando se inicia a experiência 3, ainda numa fase inicial deste estudo, utilizou-se um reator de vidro de volume total de 500.0 mL (balão de fundo redondo) contendo apenas uma variedade de resíduos alimentares, casca de batata. Esta experiência teve como objectivo estudar o resultado da fermentação de apenas uma variedade de resíduo orgânico com uma cultura pura de microrganismos anaeróbio. Deste modo, foi realizada a inoculação com bactérias do género *Costridium* como descrito na literatura [47]. Neste processo, o reator foi abastecido com casca de batata 28.52 g/L de SVT (Tabela 3.4), um inóculo de uma cultura de *Clostridium perfringens* em meio *Brain Heart Infusion*, incubada durante a noite a 37°C, um saco impermeável aos gases Rosvac®A de modo a quantificar a produção de biogás e um kit de anaerobiose, Oxoid AN 0035, para obter uma atmosfera isenta de oxigénio. O sistema foi colocado numa incubadora a 37°C com agitação a 100 rpm (Tabela 2.1, secção 2). Outros autores que utilizam esta espécie de bactérias [47], adicionaram gás nitrogénio ao fermentador durante 10 minutos para garantir a ausência de oxigénio e utilizam L-cisteína como agente redutor. Há autores que referem que as bactérias *Clostridium*



*perfringens* normalmente não são produtoras de metano mas que podem ser induzidas a isso se for adicionado uma pequena quantidade de iodo num meio peptona-formato [55].

Com o desenvolvimento desta experiência, não se observou a produção de biogás. Após estes resultados conclui-se que as condições utilizadas nesta experiência não permitiram a produção de biogás. Da literatura há descrição da produção de biogás a partir do *Clostridium perfringens* com a adição de pequenas quantidades de iodo num trabalho sobre a produção de hidrogénio. Neste trabalho os autores isolaram 20 colónias que após identificação permitiram constatar ser o *Clostridium butyricum* a espécie predominante, co-existindo com *Clostridium leptum* e *Clostridium drakei* [55].

### 3.2.4 EXPERIÊNCIA 4 – BIOMASSA COM INÓCULO REATOR A

Quando se inicia a experiência 4 e depois de concluídas as experiências 1 e 3, utilizou-se um reator do tipo A (Figura 2.1, secção 2.1) em duplicado, A<sub>1</sub> e A<sub>2</sub>. O reator A<sub>2</sub> abastecido apenas com biomassa e o reator A<sub>1</sub> com biomassa mais inóculo foram preparados com as condições descritas na Tabela 2.1 (secção 2). Esta experiência tinha como objetivo estudar a influência de um inóculo, lama digerida proveniente da ETAR da Areosa Viana do Castelo, neste tipo de sistemas.

A produção desta experiência não foi a mais satisfatória, porque devido a indisponibilidade do material, não foram utilizados os contabilizadores de biogás descritos na secção 2.3, Figura 2.5 A. Em substituição foram utilizados gobelés com água com uma proveta invertida, onde se podia visualizar o volume produzido de biogás. As medições observadas não correspondem à realidade uma vez que este sistema improvisado não era estável. Conseguiu-se observar uma produção de biogás no reator A<sub>1</sub> e reator A<sub>2</sub> de 2.0 cm<sup>3</sup> e 12.0 cm<sup>3</sup> respetivamente. Como o método de recolha de biogás não foi o mais apropriado, foi alterado o sistema experimental deste estudo e mudou-se para outro tipo de reator.

### 3.2.5- EXPERIÊNCIA 5 – BRANCO REATOR B

É com a conclusão da experiência 4 que se decide mudar o tipo de reator. Assim passou-se de um reator do tipo A para um do tipo B, sendo assim possível controlar as variações de pH, temperatura e oxigénio em tempo real. Com esta troca

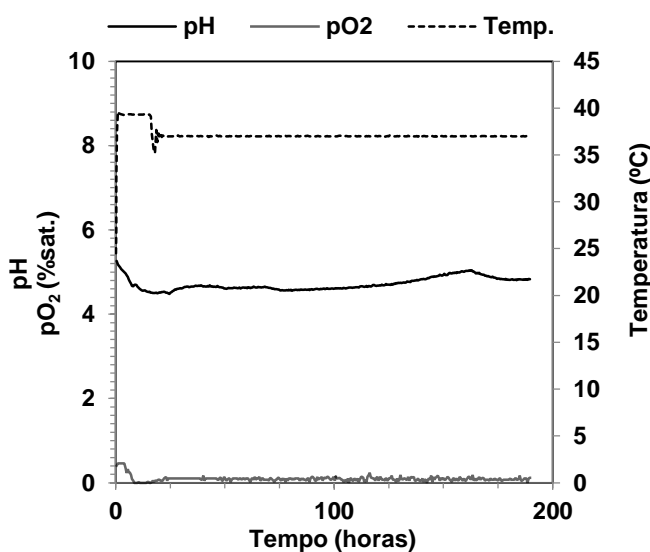




de reator foi possível acompanhar em tempo real alguns parâmetros do reator ao longo do processo de aerobiose e anaerobiose (Figura 3.3).

Nesta experiência estudou-se um sistema com biomassa e sem inóculo em sistema fechado, anaerobiose, a partir do tempo zero. Assim, esta experiência tal como a experiência 1, é considerada um “branco” do reator.

Nos instantes iniciais desta experiência, existe um consumo rápido do oxigénio que se encontrava no espaço de vapor passando de 5.2% para 0.1% no fim de 10 horas. Esta diminuição da percentagem de oxigénio no reator foi acompanhada de uma descida de pH de 5.3 para 4.5. Após o consumo do oxigénio que se encontrava no espaço de vapor não se verificaram alterações significativas nos parâmetros controlados até às 135 horas (~6 dias). A partir deste momento o pH começa a aumentar até 5, significando atividade no processo fermentativo.



**Figura 3. 3 - Registo contínuo do pH, pO<sub>2</sub> e temperatura num reator fechado com uma suspensão de resíduos alimentares provenientes de uma cantina e sem inóculo**

Terminou-se esta experiência ao fim de 192 horas, 8 dias. O contabilizador de gás não registou alteração no volume de água, não se observando assim a formação de biogás. Conclui-se que com estas condições, o processo para a conversão dos resíduos alimentares em biogás não ocorre. Esta experiência é considerada como um “branco” onde não há produção de biogás, no período do estudo.



### 3.2.6- EXPERIÊNCIA 6 – BIOMASSA CANTINA COM INÓCULO REATOR B

Nesta experiência estudou-se um sistema com uma carga de 495.43 g de biomassa da cantina (Tabela 2.2, secção 2.5) correspondente a 72.68 g de sólidos voláteis totais (Tabela 3.4, secção 3.1). Esta carga de biomassa foi dispersa em água, 4,820 g (Tabela 2.1, secção 2), até se atingir uma concentração de 13.67 g de SVT/kg de mistura no reator (Tabela 3.4, secção 3.1). Este sistema foi colocado em aerobiose com um caudal de ar inicial de 6 L/min, utilizando o ar comprimido da rede. Assim as condições iniciais do processo de fermentação são: agitação do reator 50 rpm; pH do reator 5.08;  $pO_2$  do reator 18.6% sat.. No dia seguinte ao início do processo, verificou-se que ocorriam variações no valor da concentração de oxigénio no reator. O valor inicial  $pO_2$  no reator 18.6 % sat. passou para um pico de  $pO_2$  de 60% sat. (Figura 3.4), caindo de seguida para um valor de 0% sat. Por esta razão mudou-se a alimentação do ar da rede para um difusor comercial normalmente usado nos aquários, (pico a 22 horas no Figura 3.4). Após três dias com este difusor (tempo 22 horas até 92 horas no Figura 3.4), verifica-se que o  $pO_2$  no reator mantém-se em valores residuais, por isso o difusor foi substituído novamente pelo ar comprimido da linha de rede, 1 L/min (pico a 92 horas na Figura 3.4). Desde as 92 horas até às 192 horas observa-se uma flutuação dos valores de  $pO_2$  no reator, que refletem o aumento intencional momentâneo do caudal de ar de 1L/min para valores superiores e novamente a redução para 1L/min. Neste mesmo intervalo de tempo, das 92-192 horas, observam-se alteração no pH. Durante a bio estabilização do substrato orgânico, existe um período de adaptação e multiplicação das bactérias onde se observa uma variação de pH entre o valor mínimo de 4.61 e o máximo de 6.82. Contudo esta variação de pH não é uniforme (Figura 3.4).

Nesta primeira fase de fermentação aeróbia, a literatura refere uma diminuição do pH provocada pela formação de ácidos como por exemplo o acetato [26]. O que se observou foi um pH inicial de 5.4 que com a agitação estabiliza em 5.1 durante as primeiras 8 horas. A partir deste período observa-se uma diminuição de pH até 4.6, permanecendo neste valor com ligeiras flutuações durante mais 84 horas. Simultaneamente observa-se neste período uma ausência de valor de oxigénio apesar de estar a entrar no reator. A partir das 92 horas observa-se um pico de oxigénio acompanhado de uma subida do pH dos 4.6 para 5.6. Na fase posterior às 100 horas ocorrem diversas flutuações de pH acompanhadas de picos nos valores de oxigénio,





De acordo com a literatura, para as bactérias metanogénicas se desenvolverem é necessário um pH com valores entre 6.4 e 7.4. [26] Assim, por volta das 311 horas o pH foi ajustado para o valor de 6.4, proporcionando um pH próximo do ideal para as bactérias se multiplicarem. O pH foi ajustado ao longo do tempo através de um tampão de fosfatos. Nas 312 horas, introduziu-se 1.05 vezes a mistura do tampão fosfatos (secção 2.7). Trinta e oito horas após ajustar o pH a 6.4 (às 350 horas) começa a ocorrer a formação do biogás. Foi ainda adicionado 0.2 vezes a mistura do tampão fosfatos às 350 horas, às 430 horas e 0.25 vezes a mistura tampão fosfatos às 456 horas.

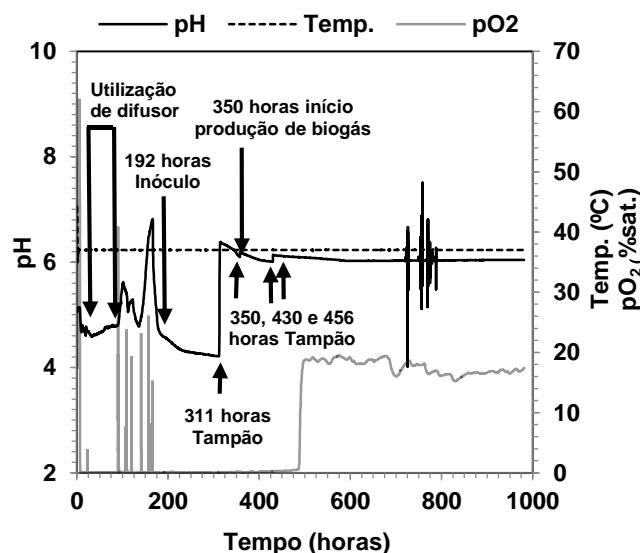


Figura 3. 5 - Registo contínuo do pH, pO<sub>2</sub> e temperatura em aerobiose até às 192 h e em anaerobiose a partir das 192h (experiência 6).

A produção de biogás da experiência 6 começou às 350 horas e obtiveram-se 1202 cm<sup>3</sup>. Esta produção de biogás pode ser dividida em duas etapas, a primeira que vai desde as 350 horas (dia 14) até as 523 horas (dia 21) em que se verifica uma produção de biogás de 944 cm<sup>3</sup>. A segunda etapa que é uma etapa de estabilização da produção vai desde as 523 horas (dia 21) até ao final da experiência 984 horas (dia 41) com a produção de 258 cm<sup>3</sup> (Figura 3.6).

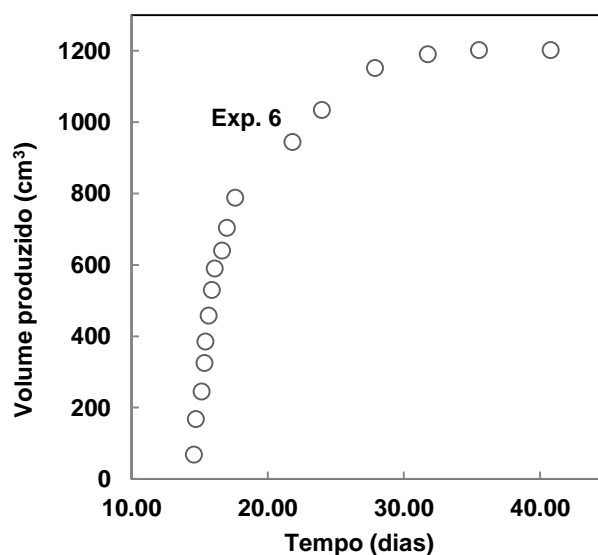


Figura 3. 6 - Produção de biogás na experiência 6

Considerando que todo o gás formado nesta experiência foi uma mistura equimolar de dióxido de carbono e metano ( $1202 \text{ cm}^3$ ), e considerando o volume de gás nas condições normais de temperatura e pressão, temos a produção de 1.48 g de biogás (Tabela 3.10)

Tabela 3. 10 - Calculo rendimento de produção de biogás experiência 6

	Massa inicial de sólidos Voláteis (g)	Volume de biogás produzido (dm³)	Volume molar PTP (dm³/mol)	Número de moles de biogás	Massa CO <sub>2</sub> (g)	Massa CH <sub>4</sub> (g)	Massa de biogás (g)	Rendimento da produção de biogás (%m/m)
Exp. 6	72.68	1.202	24.40	0.049	1.08	0.39	1.48	2.03

Tendo em conta que foram adicionados 72.68 g de sólidos voláteis a este reator, obteve-se um rendimento de produção de biogás de 2.03%.

Após estes resultados conclui-se que a produção de biogás só ocorre a partir do momento em que se faz o acerto do pH do reator para o valor de 6.4. O reator ficou em anaerobiose com um pH de aproximadamente 4.21 durante 5 dias (desde as 192 horas até às 312 horas, Figura 3.5) e não ocorre formação de biogás. Quando se acerta o pH para 6.4, após 1.5 dias (às 350 horas) começa a formação do biogás. Ao fim de 41 dias e nestas condições há uma conversão de biomassa em biogás de 2.03%. Há que referir que nesta fase experimental não foi possível fazer nem a análise da composição do biogás, nem a análise dos SVT no reator após o fim da experiência.



O método de análise de gases por GC-MS estava a ser implementado em paralelo, e apesar de terem sido recolhidas amostras de biogás produzido, os *vials* têm uma capacidade de permeabilidade que não permite guardar as amostras por mais de 3 dias. A análise de sólidos voláteis totais ao resíduo no reator após os 41 dias, para determinar a conversão total da biomassa não foi realizada porque decorria o período de aulas, e não havia condições laboratoriais para manipulação das amostras sem perturbar o normal funcionamento das mesmas.

Foi assim possível concluir com esta experiência que quando se introduz o inóculo tem que existir um acerto de valores pH para valores próximos dos indicados na literatura, 6.4-7.4 [26]. Estes resultados foram obtidos a partir de uma biomassa com origem na cantina da ESTG, onde os vegetais utilizados na salada, neste caso a alface, é desinfetada com Sanibiok Vegetal, onde cada pastilha de 3.5 g contém 1.5 g de cloro ativo (45% cloro ativo).

Durante a elaboração da experiência 6 foram efetuadas duas recolhas do reator, com o objetivo de analisar as culturas microbianas existentes no processo. Esta análise realizou-se em parceria com a Unidade de Microbiologia Aplicada do IPVC (UMA-IPVC).

A primeira recolha ocorreu às 456 horas e a segunda às 792 horas, tendo sido recolhidos dois tubos de ensaio com 10 mL de resíduo. Após esta recolha procedeu-se à quantificação, isolamento e caracterização parcial da flora microbiana presente.

Na primeira recolha e após incubação em aerobiose foi possível verificar a existência de 4 diferentes tipos de colónias em meio de agar-sangue, com uma presença no reator em níveis que variavam entre  $5.4 \times 10^4$  ufc/ml e  $1.5 \times 10^6$  ufc/ml. Em anaerobiose foi possível isolar 6 diferentes tipos de bactérias com contagens entre  $10^3$  ufc/ml e  $1,2 \times 10^5$  ufc/ml.

Na segunda recolha, efetuada às 792 horas, foi possível isolar 6 diferentes tipos de bactérias a crescer aerobicamente com contagens entre 6 ufc/ml e  $1.5 \times 10^6$  ufc/ml. A espécie prevaiente foi identificada como sendo *Burkholderia cepacia*. Em anaerobiose, 7 diferentes tipos de bactérias foram isoladas, com contagens entre  $10^3$  ufc/ml e  $1.5 \times 10^6$  ufc/ml, sendo que 4 revelaram incapacidade de crescimento na presença de oxigênio. Entre a primeira e a segunda recolha foi possível verificar o desenvolvimento da flora microbiana a crescer em condições anaeróbicas, quer em número de células presentes no reator quer em número de diferentes bactérias isoladas.

### 3.2.7- EXPERIÊNCIA 7 – BIOMASSA HABITAÇÃO COM INÓCULO REATOR B

Nesta experiência estudou-se um sistema com uma carga de 500.62 g de biomassa de uma habitação (Tabela 2.1, secção 2) correspondente a 75.97 g de sólidos voláteis totais (Tabela 3.4, secção 3.1). Esta carga de biomassa foi dispersa em água, 4500 g (Tabela 2.1, secção 2), até se atingir uma concentração de 15.19 g de SVT/kg de mistura no reator (Tabela 3.4, secção 3.1). Este sistema foi colocado em aerobiose com um caudal de ar inicial de 1L/min, utilizando o ar comprimido da rede. Assim as condições iniciais do processo de fermentação são: agitação do reator 50 rpm; pH do reator 5.16, pO<sub>2</sub> do reator 19.7% sat.. Ao fim de 14 horas, verificou-se uma diminuição no valor de pO<sub>2</sub> no reator para 0.12% sat.. O caudal de ar comprimido foi aumentado de 1 L/min para 6 L/min. Após 60 horas adicionou-se 2 mL de silicone anti-espuma (Merck ref. 1.07743) para controlar o volume de espuma formado.

Nesta experiência o sistema ficou em aerobiose até às 173 horas, um pouco menos do que na experiência anterior, 192 horas. A decisão de introdução do inóculo ao tempo 173 horas deveu-se ao facto da fase de estabilização do pH ter sido mais rápida do que na experiência anterior. Às 168 horas com o pH estabilizado a 8.1, foi introduzido 0.8 vezes o tampão fosfato obtendo-se como resultado um pH de 7.39. Seguidamente introduziu-se o inóculo (lamas digeridas) provenientes da ETAR da Areosa Viana do Castelo e fechou-se o reator (Figura 3.7).

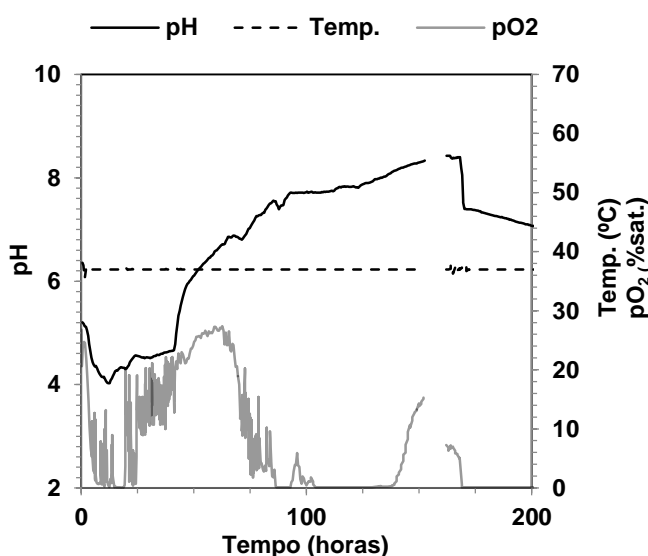
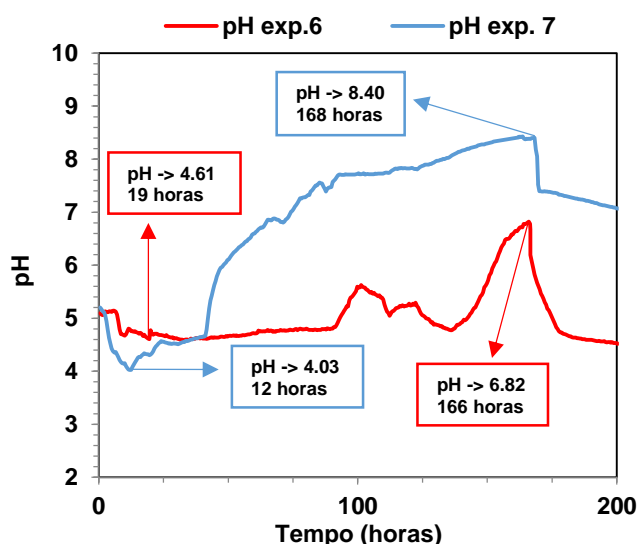


Figura 3. 7 - Registo contínuo na experiência 7 do pH, pO<sub>2</sub> e temperatura num reator aberto com uma suspensão de resíduos alimentares provenientes de uma habitação desde a hora 0 e as 200 horas.



Comparando a variação do valor de pH entre as experiências 7 e 6, verifica-se que o valor de pH aumenta até um máximo de 8.42 contra 6.82 na experiência 6 (Figura 3.8). Ao contrário da experiência anterior, as variações de pH nesta experiência no período de aerobiose são ligeiras e aumentam de forma uniforme entre o valor inicial de 5.16 e 8.40 (168 horas). Neste tempo foi introduzido 0.80 vezes o tampão fosfato até atingir um pH de 7.39 e logo a seguir introduz-se inóculo.

A bioestabilização do substrato orgânico é complexa e resulta da atividade de diferentes tipos de bactérias [26]. A variação de pH observada no Figura 3.8 pode ser explicada por uma primeira fase, as espécies fermentativas convertem hidratos de carbono, proteínas e lípidos em moléculas mais pequenas (capítulo 1.3.3), com acidificação do meio para valores mínimos de pH. Na Figura 3.8 observa-se que esta primeira fase ocorre rapidamente, 19 horas e 12 horas para as experiências 6 e 7 respetivamente. Após deste período observa-se uma segunda fase com um aumento do pH explicado com a formação dos acetatos (capítulo 1.3.3). Este aumento de pH é menos acentuado na experiência 6, possivelmente devido ao tratamento da biomassa da cantina com desinfetante, 6.82 no caso da experiência 6 e 8.40 para a experiência 7 (Figura 3.8).

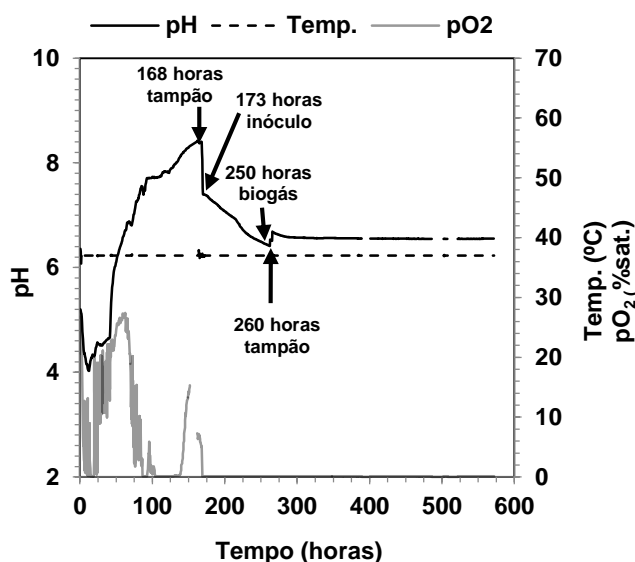


**Figura 3. 8 - Registo contínuo do pH, num reator aberto com uma suspensão de resíduos alimentares provenientes de uma habitação desde a hora 0 e as 200 horas na experiência 6 e 7.**

A introdução do inóculo nas 173 horas (pH 7.39) provocou a produção de ácidos atingindo-se um pH de 6.41, exigindo uma nova correção do pH para o valor

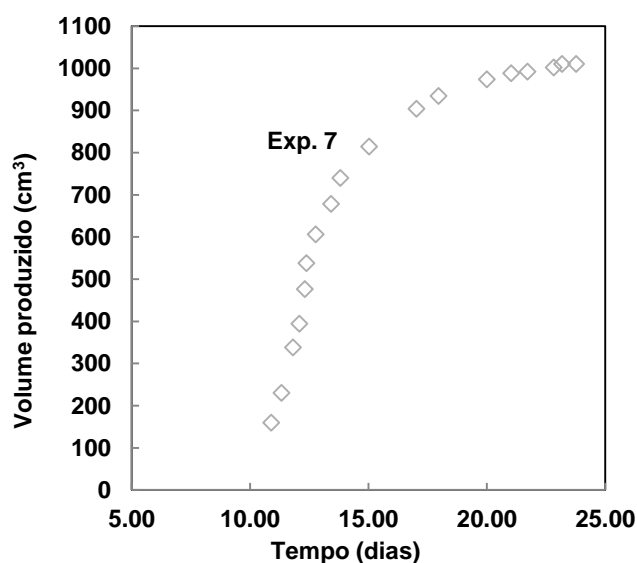


de 6.60 às 260 horas com a introdução de 0.65 vezes o tampão fosfato (Figura 3.9). A produção de biogás teve início às 250 horas, isto é 3.2 dias após a introdução do inóculo e anaerobiose. Comparando o início da produção de biogás das experiências 6 e 7, verifica-se que na experiência 6 o biogás começa a ser produzido 1.6 dias após o acerto de pH para 6.4, isto é às 350 horas. Esta diferença de 100 horas de atraso no início da produção de biogás na experiência 6, está relacionada com o facto de o reator ter permanecido em anaerobiose com o pH de aproximadamente 4.21 durante estas 100 horas. Assim que se passou o pH para 6.4, demorou 1.6 dias, metade do tempo da experiência 7, porque os microrganismos já estavam em anaerobiose e só foi necessário ajustar o pH.



**Figura 3. 9 - Registo contínuo na experiência 7 do pH, pO<sub>2</sub> e temperatura num reator em aerobiose nas primeiras 173 h e em anaerobiose a partir das 173h.**

A produção de biogás da experiência 7 começou às 250 horas e obtiveram-se 1010 cm<sup>3</sup>. Esta produção de biogás pode ser dividida em duas etapas, a primeira vai das 250 horas (dia 10) até às 408 horas (dia 17) em que se verifica uma produção de biogás de 904 cm<sup>3</sup> em sete dias. A segunda etapa, é uma etapa de estabilização de produção de biogás, vai desde as 408 horas (dia 17) até ao fecho do reator (dia 24) com a produção de 106 cm<sup>3</sup> em sete dias (Figura 3.10).



**Figura 3. 10 - Produção de biogás na experiência 7**

Tal como na experiência anterior, considerando que todo o gás formado nesta experiência foi uma mistura equimolar de dióxido de carbono e metano ( $1010 \text{ cm}^3$ ), e considerando o volume de gás nas condições normais de temperatura e pressão, há uma produção de 1.242 g de biogás (Tabela 3.11).

**Tabela 3. 11 - Calculo do rendimento de produção de biogás experiência 7**

	Massa inicial de sólidos Voláteis (g)	Volume de biogás produzido ( $\text{dm}^3$ )	Volume molar PTP ( $\text{dm}^3/\text{mol}$ )	Número de moles de biogás	Massa $\text{CO}_2$ (g)	Massa $\text{CH}_4$ (g)	Massa de biogás (g)	Rendimento da produção de biogás (%m/m)
Exp. 7	75.97	1.010	24.40	0.041	0.91	0.33	1.242	1.63

Tendo em conta que foram adicionados 75.97 g de sólidos voláteis a este reator, obtém-se um rendimento de produção de biogás de 1.63%.

Comparando os resultados da experiência 6 com a experiência 7 pode-se constatar que o perfil do pH no processo de fermentação é bastante diferente. Talvez seja devido ao facto dos resíduos alimentares da experiência 6 serem provenientes da cantina da ESTG-IPVC e os resíduos alimentares da experiência 7 serem provenientes duma habitação. Assim, os valores de pH máximo têm uma diferença significativa, 6.82 e 8.40 respetivamente. Estes são atingidos com uma diferença de 2 horas (Figura 3.8). Em ambas as experiências após atingido o pico máximo de pH existe uma queda rápida do mesmo. Contudo, a queda de pH na experiência 7 deve-se à introdução de tampão fosfato. Por se considerar que após este período de 168

horas existiu uma estabilização de pH optou-se por regular o pH para valores entre 7-7.4 considerados segundo a literatura valores de pH ideal para as bactérias metanogénicas [26].

Relativamente à produção de biogás na experiência 6 obteve-se um rendimento superior em 19% relativamente à experiência 7, correspondendo a uma diferença de 192 cm<sup>3</sup> (Figura 3.11).

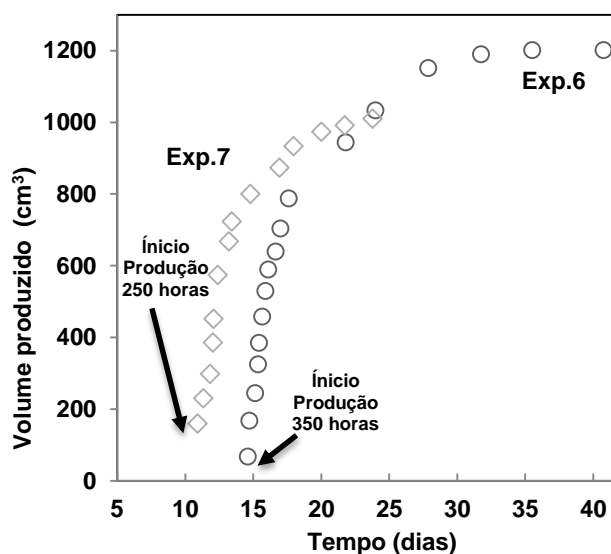


Figura 3. 11 - Gráfico representativo da produção de biogás ao longo do tempo nas experiências 6 e 7.

Com a elaboração desta experiência verifica-se na experiência 6, um atraso de 100 horas no início da produção de biogás (Figura 3.11). Apesar deste atraso obteve-se maior rendimento na produção de biogás (Tabela 3.4). Contudo durante a experiência 7 ocorreram duas falhas de energia na instituição, que pode ter afetado a mesma. Também o facto de na experiência 6 terem sido utilizados resíduos alimentares provenientes da cantina que utiliza desinfetante, pode ter afetado a fermentação.

### 3.2.8- EXPERIÊNCIA 8 - BIOMASSA HABITAÇÃO COM ARROZ, FEIJÃO E INÓCULO REATOR B

Nesta experiência estudou-se um sistema com uma carga de 1647.27 g de biomassa de uma habitação (Tabela 2.1, secção 2) correspondente a 233.47 g de sólidos voláteis totais (Tabela 3.4, secção 3.1). Esta carga de biomassa foi dispersa



em água, 6102.27 g (Tabela 2.1, secção 2), até se atingir uma concentração de 30.13 g de SVT/kg de mistura no reator (Tabela 3.4, secção 3.1). Este sistema foi colocado em aerobiose com um caudal de ar inicial de 8 L/min durante 30 minutos, utilizando o ar comprimido da rede. Após este período o caudal de ar foi regulado para 6 L/min. Assim as condições iniciais no arranque deste processo de fermentação são: agitação do reator 50 rpm; pH na mistura do reator 4.54,  $pO_2$  9.6% sat. e temperatura 37°C. Ao fim de 24 horas, verificou-se uma diminuição no valor de  $pO_2$  no reator para 0% sat.. Neste instante aumentou-se a agitação para 200 rpm durante 20 minutos, com a finalidade de homogeneizar a mistura, e a seguir voltou-se ao valor de 50 rpm. O caudal de ar comprimido foi ajustado e nas 31 horas após o início verifica-se um pH de 2.83, e um  $pO_2$  de 3.8% sat.. Após 70 horas (cerca de 3 dias) observa-se um pH de 7.70 e um  $pO_2$  de 8.28% sat.. Comparando os valores dos SVT no tempo inicial e o valor neste ponto (70 horas) obteve-se uma conversão de SVT de 12.5% (Tabela 3.12). A decisão efetuada nas experiências anteriores de introdução do inóculo após a estabilização do pH no ponto mais elevado, teve como consequência a sua introdução por volta das 200 horas nas experiências 6 e 7. Por essa razão, optou-se por deixar esta experiência durante mais tempo em fermentação aeróbia. No tempo 198 horas foi introduzido o inóculo, com o pH de 7.05 (Figura 3.13). Comparando os resultados das análises de SVT entre o ponto 70 horas e este ponto de adição do inóculo (198 horas) observa-se uma conversão de SVT de 51.7% (Tabela 3.12). Com este resultado verifica-se que não seria necessário uma fase de hidrólise e acetogénica tão extensa, pois a conversão total de biomassa desde o início da experiência foi de 57.76% (Tabela 3.4, secção 3.1). Provavelmente a introdução do inóculo deveria ter sido realizada nas 70 horas, quando ocorreu a observação do pH no valor de 7.70.

A velocidade de utilização do substrato na fermentação é variável (Tabela 3.12). No período de anaerobiose (dia 8 ao dia 28) esta é de 1.6 g SVT/dia. Na literatura [35] é de 0.68-1.36 g/dia, valores sempre inferiores aos deste estudo. A velocidade de formação de biogás por dia é 0.293 L/dia (5.858 L em 20 dias). Considerando este volume de biogás formado nas condições normais de temperatura e pressão (semelhantes às do laboratório) e a composição do biogás como uma mistura equimolar de metano e dióxido de carbono, o volume recolhido corresponde a uma massa de 7.20 g de biogás (Tabela 3.13). A diminuição de SVT nesta fase foi de 32.00 g (Tabela 3.12). Esta diferença corresponde a (77.5%) de perda de massa.



Uma vez que o reator se encontrava fechado e ligado ao contabilizador de biogás, esta perda parece ser explicada a partir do contabilizador. Neste equipamento é utilizada água potável como barreira, e esta permite a saída do gás por difusão através do líquido. Este facto está descrito na literatura [56]. O biogás não só se dissolve nas soluções barreira como também tende a sair por difusão porque as pressões parciais do dióxido de carbono e do metano na atmosfera são mais baixas.

**Tabela 3. 12 - Variação de SVT ao longo do tempo na experiência 8.**

Tempo (dias)	SVT no reator (g)	Conversão de SVT (%m/m) no período	Velocidade de utilização de substrato (g SVT/dia)	Velocidade de produção de biogás (cm³/dia)
0	216.40	12.5	9.03	-----
3	189.30		51.7	
7	105.50			
8 (fecho do reator)	91.40	35.0	1.60	292.90
28	59.40			

Nesta experiência os resíduos alimentares são provenientes de uma habitação tal como na experiência 7 mas contêm mais duas variedades de resíduos, arroz e feijão. O acréscimo destes teve como objetivo proporcionar uma maior quantidade do nutriente azoto (Tabela 3.1, secção 3.1). Com esta variação na composição da biomassa introduzida no reator verifica-se que durante a bio estabilização do substrato orgânico e na fase inicial da hidrólise e acetogénese há uma variação de pH entre os 2.4 e os 8.45 (Figura 3.12). Esta variação de pH comparada com a experiência 7 tem um valor máximo muito próximo do da experiência 7, porém o pH mínimo nesta experiência é bastante inferior correspondendo a quase metade do pH da experiência 7 (experiência 7 - 4.02 e experiência 8 – 2.82, Figura 3.13).

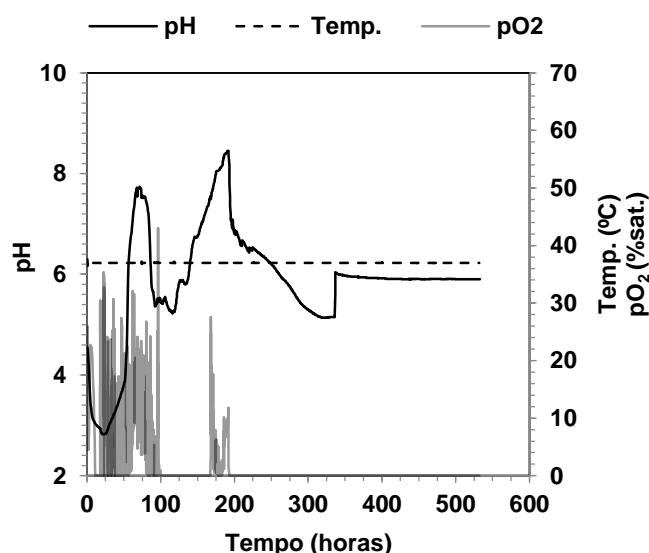


Figura 3. 12 - Registo contínuo na experiência 8 do pH, pO<sub>2</sub> e temperatura num reator aberto desde a hora 0 até às 200 horas.

Em termos de perfil (e não de valores) de pH a experiência 6 e 8 são semelhantes (Figura 3.13). A experiência 7 na fase de aerobiose, que vai até às 173 horas, tem um perfil de pH semelhante à experiência 8 no período até às 70 horas (Figura 3.13). O que leva a concluir que esta fase da fermentação é mais rápida com a introdução de biomassa com maior valor de azoto 0.28% m/m na experiência 8 (Tabela 3.1, secção 3.1). Este facto em conjunto com a verificação da conversão de 51.7% SVT, entre as 70 horas e o ponto de adição do inóculo (198 horas), pode indicar que bastariam 3 dias para a fase de aerobiose. A literatura refere *ratios* C/N de 15.2 e 10.4 para processos de digestão anaeróbia correspondendo a 3.1 e 3.5 de azoto na percentagem de sólidos totais, N (%ST) [57]. Nesta experiência foi adicionada biomassa com 0.28% m/m de azoto Kjeldahl em %ST (Tabela 3.1, secção 3.1), que corresponde a valores muito inferiores.

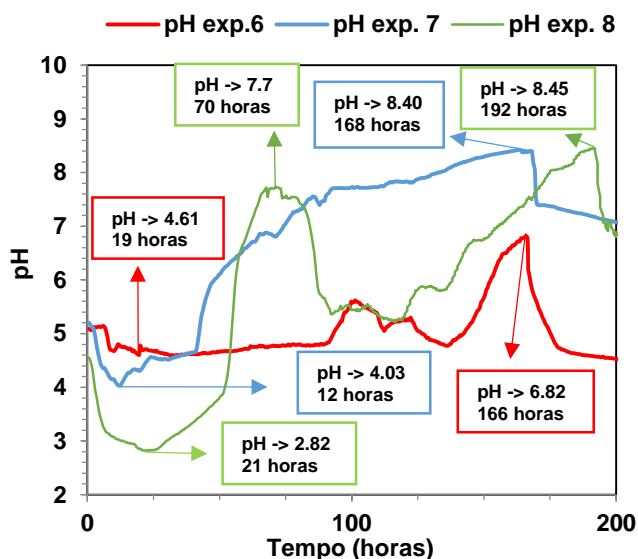
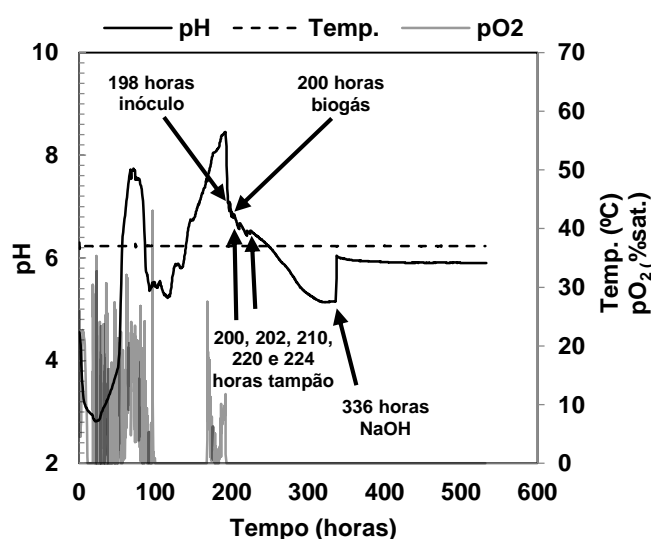


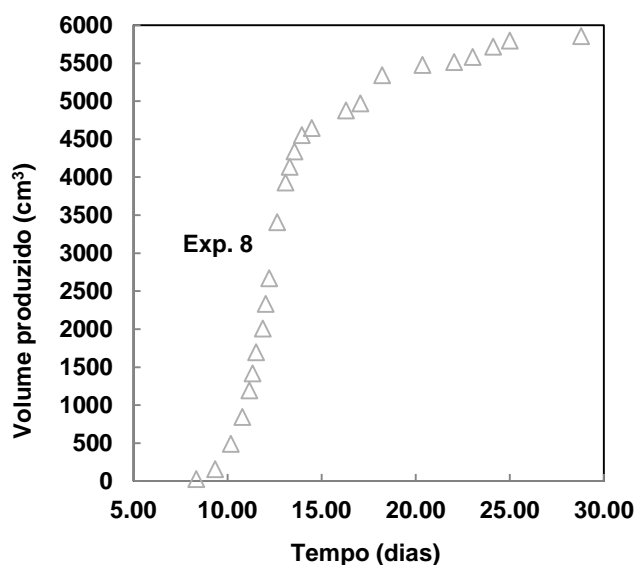
Figura 3. 13 - Registo contínuo do pH, num reator desde as 0 até às 200 horas na experiência 6, 7 e 8.

Por volta das 192 horas verificou-se um decréscimo do pH, e foi inserido o inóculo. Após a inserção do inóculo e depois do reator se encontrar em anaerobiose verificou-se uma diminuição de pH tal como nas experiências anteriores (Figura 3.13-3.14). Nesta experiência verifica-se um início de produção de biogás após fechar o reator, muito mais rápido do que nas anteriores. Isto é, desde que se introduz o inóculo até ao momento em que se deteta a produção de gás, passaram apenas 2 horas, o que leva a concluir que uma maior quantidade do nutriente azoto e com uma maior variedade de resíduos alimentares a produção de biogás é mais rápida do que nas experiências anteriores.



**Figura 3. 14 - Registo contínuo na experiência 8 do pH, pO<sub>2</sub> e temperatura num reator em aerobiose nas primeiras 198 h e em anaerobiose a partir das 198h.**

A produção de biogás da experiência 8 começou às 200 horas e no total até ao final da experiência (28 dias) obtiveram-se 5858 cm<sup>3</sup>. Esta produção de biogás pode ser dividida em duas etapas, a primeira que vai desde as 200 horas (dia 8) até às 347 horas (dia 15) em que se verifica uma produção de biogás de 4647 cm<sup>3</sup> em sete dias. A segunda etapa que é uma etapa de estabilização de produção que vai desde as 347 horas (dia 15) até ao fecho do reator (dia 28) com a produção de 1211 cm<sup>3</sup> em treze dias (Figura 3.15).



**Figura 3. 15 - Gráfico representativo da produção de biogás ao longo do tempo na experiência 8.**





Considerando que todo o gás formado nesta experiência foi uma mistura equimolar de dióxido de carbono e metano ( $5858 \text{ cm}^3$ ), e considerando o volume de gás nas condições normais de temperatura e pressão, obtém-se a produção de 7.20g de biogás (Tabela 3.13). Considerando a massa inicial de SVT no início da experiência (233.47 g) e a massa de biogás medida (7.20g) o rendimento de produção de biogás é de 3.1 % (Tabela 3.13). No entanto, considerando as perdas de biogás através do contabilizador discutidas atrás, considerando toda a matéria volátil na fase de anaerobiose convertida em biogás, 32 g (Tabela 3.12), resultaria num rendimento de 13.7% de produção de biogás.

**Tabela 3. 13 - Calculo rendimento de produção de biogás na experiência 8.**

	Massa inicial de sólidos voláteis (g)	Massa final de sólidos voláteis (g)	Volume de biogás produzido ( $\text{dm}^3$ )	Volume molar PTP ( $\text{dm}^3/\text{mol}$ )	Número de moles de biogás	Massa $\text{CO}_2$ (g)	Massa $\text{CH}_4$ (g)	Massa de biogás (g)	Rendimento da produção de biogás (%m/m)
Exp. 8	233.47	59.40	5.858	24.40	0.240	5.28	1.92	7.20	$(7.20/233.47)$ 3.1

Analisando o Figura 3.13 pode ser observado na experiência 8 um pico de pH por volta das 70 horas semelhante ao pico máximo de pH da experiência 6. Provavelmente nesta altura o processo de fermentação já se encontrava na fase de acetogénese e em condições de introdução do inóculo para produção de biogás. Assim, se o inóculo tivesse sido introduzido às 70 horas (3 dias) e o reator fechado, possivelmente o rendimento de produção de biogás seria ainda superior ao obtido nesta experiência 8. Considerando uma fase de anaerobiose a partir do dia 3, e toda a matéria volátil 129.90g ( $189.30 - 59.40\text{g}$ , Tabela 3.12) convertida em biogás, resultaria num rendimento de 56% de produção de biogás.

Com a elaboração da experiência 8 e comparando com as duas anteriores, parece que a utilização de desinfetante nos resíduos alimentares provoca alterações no processo de fermentação. Observando o início da produção de biogás no Figura 3.16, verifica-se um atraso no início da produção de biogás.

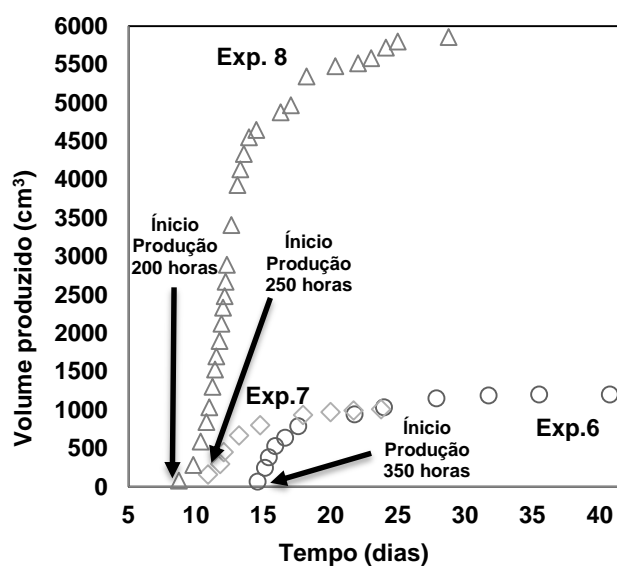


Figura 3. 16 - Gráfico representativo da produção de biogás ao longo do tempo nas experiências 6, 7 e 8.

Visualizando o Figura 3.16 e tendo em conta que na experiência 8 foi introduzida uma maior quantidade de resíduos alimentares é apresentado um novo gráfico que tem em conta a razão entre o volume de biogás produzido e a quantidade de resíduos alimentares introduzida no início do processo (Figura 3.17, Anexo 13,14,15). Esta figura reflete o rendimento global do processo nas três experiências. Tal como se calculou e é apresentado na Tabela 3.4, observa-se que este processo tem um rendimento superior na experiência 8, seguida da 6 e por último a 7.

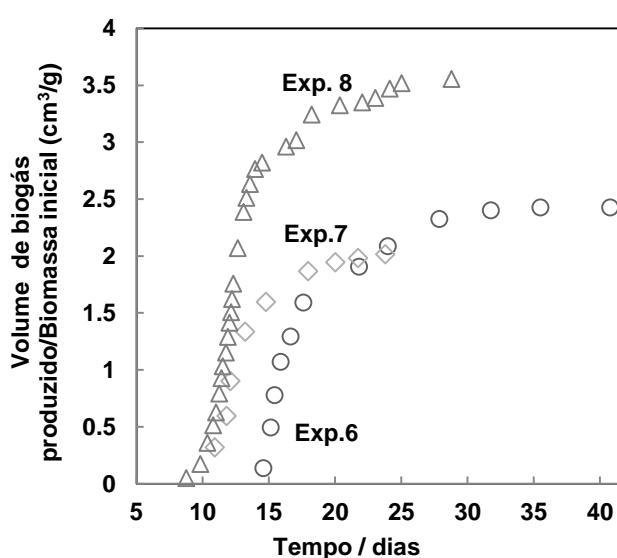


Figura 3. 17 - Produção de biogás por resíduos alimentares introduzido



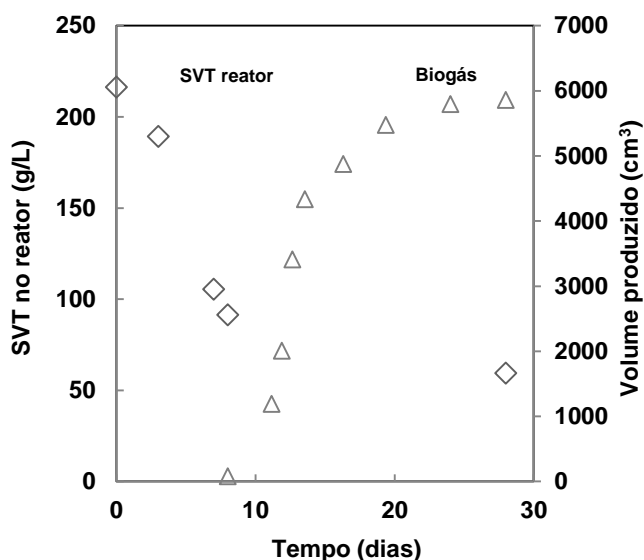
Durante o planeamento da experiência 8, para além deste registo contínuo de variação de produção de biogás, variação de pH, oxigénio e temperatura decidiu-se estudar a cinética química do processo. Analisou-se a velocidade de degradação dos resíduos alimentares para a produção de biogás.

Acompanhando a diminuição dos SVT ao longo do tempo, possibilitou o cálculo da velocidade de degradação dos resíduos alimentares (Tabela 3.14, anexo 16, 17).

**Tabela 3. 14 - Variação de ST e SVT (g/L), CQO (g glucose/L) e aumento da produção de biogás ao longo do tempo (cm<sup>3</sup>)**

		SSV	SDV	SVT	Media SVT	SST	SDT	ST	Media ST	CQO	Vol. de biogas
Tempo 0	Amostra 1	207.78	22.35	230.13	216.40	207.88	68.66	276.54	258.79		
	Amostra 2	180.31	22.35	202.66		177.48	63.56	241.04			
3 (dia)	Amostra 1	169.43	22.35	191.77	189.29	174.80	29.83	204.62	199.89	121.76	
	Amostra 2	166.35	20.46	186.80		167.04	28.11	195.15			
7 (dia)	Amostra 1	83.15	17.03	100.18	105.46	87.02	25.27	112.29	117.78		
	Amostra 2	94.64	16.10	110.74		97.48	25.80	123.28			
8 (dia)	Amostra 1	79.15	11.07	90.22	91.44	83.28	21.89	105.17	107.12	67.82	82
	Amostra 2	79.13	13.54	92.67		83.12	25.94	109.06			
28 (dia)	Amostra 1	26.11	34.54	60.64	59.37	28.36	110.28	138.64	137.16	23.87	5858
	Amostra 2	26.29	31.81	58.10		28.64	107.03	135.68			

Na Figura 3.18 está representada a quantidade de SVT no reator (g), e produção de biogás (cm<sup>3</sup>) ao longo do tempo.



**Figura 3. 18 - Variação de sólidos totais e aumento da produção de biogás ao longo do tempo.**



Além da análise aos SVT ao longo do tempo, também se realizou o teste de carência química de oxigénio (CQO) ao longo do tempo. Verifica-se tal como seria de esperar, que ambos os testes têm evoluções paralelas, tendo em conta os erros experimentais (Figura 3.19 e 3.20).

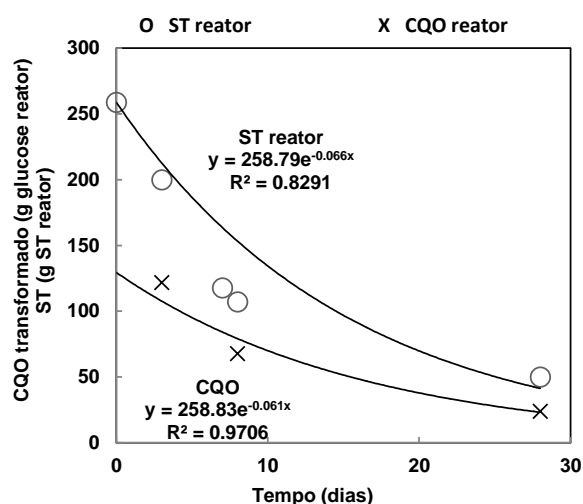


Figura 3. 19 - Variação de ST e CQO transformado ao longo do tempo

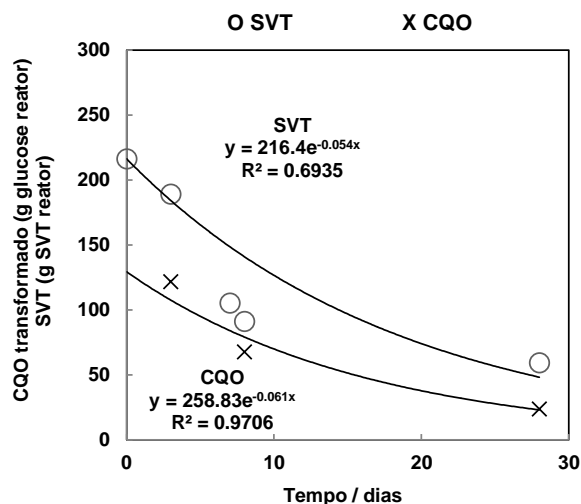


Figura 3. 20 - Variação de SVT e CQO transformado ao longo do tempo

A velocidade de reação pode ser estudada através de dois métodos distintos. Em ambos é avaliada a concentração de sólidos totais no reator ao longo do tempo. O primeiro avalia a velocidade com que os resíduos alimentares se decompõem ao longo do tempo e o segundo estuda a decomposição até metade da concentração inicial de sólidos adicionados ao reator.

Para o primeiro método foram avaliadas duas cinéticas de reação: em que a velocidades de reação de primeira ordem depende da concentração de sólidos totais elevados à potência unitária (Equação 3.4); e velocidades de reação de segunda ordem em que a velocidade de reação depende da concentração de sólidos totais elevados ao quadrado (Equação 3.5) [23,58].

$$Velocidade = - \frac{\Delta [ST]}{\Delta t}$$

Equação 3. 3 - Velocidade de reação



$$Velocidade = k[ST]$$

**Equação 3. 4 - Velocidade de reação de primeira ordem**

$$Velocidade = k[ST]^2$$

**Equação 3. 5 - Velocidade de reação de segunda ordem**

Em ambas as reacções, k representa a constante cinética, [ST] a concentração de sólidos totais (g/L) e  $\Delta t$  o tempo em dias.

Igualando as expressões das equações (3.3) e (3.4) e as equações (3.3) e (3.5) e integrando entre o tempo  $t=0$  para o qual a concentração de ST é  $[ST]_0$  e o tempo t para o qual a concentração de ST é  $[ST]_t$ , obtêm-se as equações (3.6) e (3.7) para a lei cinética de 1ª e de 2ª ordem, respetivamente.

$$\ln[ST]_t = (-k)(t) + \ln[ST]_0$$

**Equação 3. 6 - Equação para a lei cinética de primeira ordem**

$$\frac{1}{[ST]_t} = kt + \frac{1}{[ST]_0}$$

**Equação 3. 7 - Equação para a lei cinética de segunda ordem**

De acordo com as equações obtidas anteriormente foram elaborados os gráficos correspondentes às leis de velocidade de primeira e segunda ordem, de modo a verificar se alguma destas leis é a seguida na degradação dos resíduos alimentares.

Na Figura 3.21, encontra-se representado o logaritmo da concentração dos sólidos totais ao longo do tempo, correspondendo esta representação à lei de velocidade de primeira ordem.

Na Figura 3.22, encontra-se representado o inverso da concentração dos sólidos totais ao longo do tempo, correspondendo à representação da lei de velocidade de segunda ordem

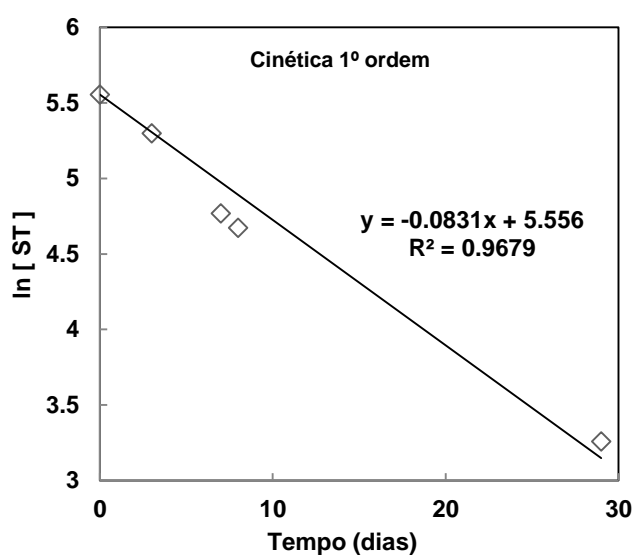


Figura 3. 21 - Representação gráfica do  $\ln [ST]$  em função do tempo.

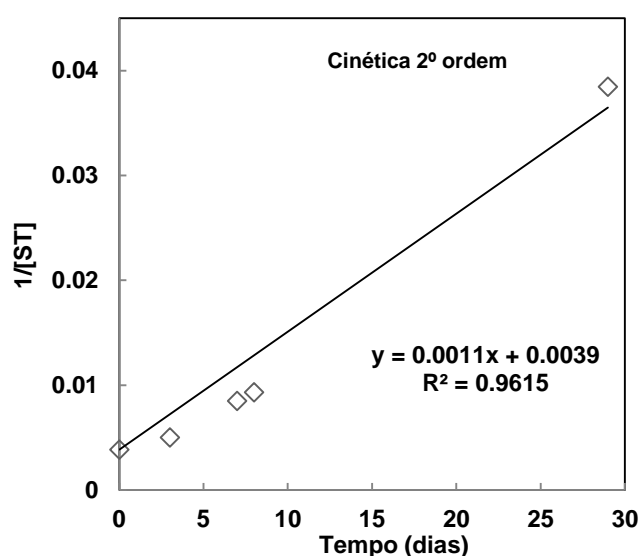


Figura 3. 22 - Representação gráfica de  $1/[ST]$  em função do tempo.

O coeficiente de correlação de Pearson obtido em ambas as representações (0.96) mostra que existe uma correlação linear positiva forte. O declive das retas de ajuste permite obter o valor da constante cinética  $k$ :  $0.0831 \text{ dia}^{-1}$ , segundo a cinética de 1ª ordem, e  $0.0011 \text{ dia}^{-1}$  segundo a cinética de 2ª ordem.

Relativamente à outra medida de avaliação da lei da velocidade esta rege-se pelo tempo de semitransformação ou de meia-vida,  $t_{\frac{1}{2}}$ , que corresponde ao tempo necessário para que a concentração inicial de sólidos totais diminua para metade do seu valor inicial.



Assim, tem-se de avaliar o tempo de meia-vida quer para a cinética de primeira ordem, quer para a cinética de segunda ordem que são dadas pelas equações 3.8 e 3.9 respetivamente.

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{k}$$

Equação 3. 8 - Tempo de semi-vida para a cinética de primeira ordem

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.0039}{k}$$

Equação 3. 9 - Tempo de semi-vida para a cinética de segunda ordem

De acordo com as equações obtidas anteriormente foram calculados os tempos de meia vida para cada uma das leis de velocidade. Tendo-se obtido os valores de 8.34 e 3.54 dias, para a cinética de primeira e de segunda ordem, respetivamente.

Uma outra forma de verificar o tempo de meia vida é através da representação gráfica da variação dos sólidos totais ao longo do tempo e dos sólidos totais consumidos ao longo do tempo (Figura 3.23).

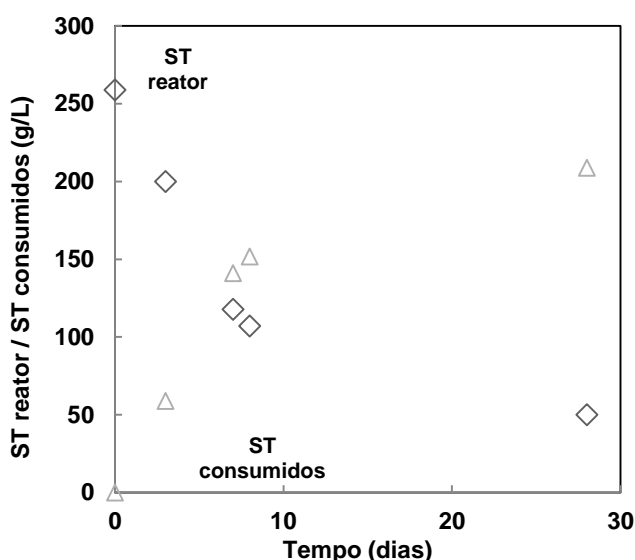


Figura 3. 23 - Variação dos sólidos totais ao longo da experiência.



Na Figura 3.23, encontram-se representadas as curvas dos sólidos totais no reator e dos sólidos totais consumidos no reator ao longo do tempo. Com esta representação facilmente se consegue visualizar o tempo de meia vida da reação através do ponto de interseção das duas curvas, correspondendo este a 6.6 dias.

Com o auxílio da Figura 3.23, o tempo de meia vida obtido aproxima-se mais do valor calculado para a cinética de 1ª ordem. Na literatura um processo semelhante é descrito como seguindo uma cinética de primeira ordem [46].

A identificação da composição do biogás produzido na experiência 8, foi efetuada por *head space* GC-MS por comparação com amostras padrão (Figuras 3.25, 3.26 e 3.27). Observa-se no cromatograma de uma recolha de biogás da experiência 8 (Figura 3.24), a presença de ambos os gases metano e dióxido de carbono. O tempo de retenção do metano é de 6.35 minutos e do dióxido de carbono é de 12.1 minutos. O programa utilizado assim como outros cromatogramas encontram-se no anexo 19. Além desta comparação de tempos de retenção também se confirmou a identificação dos gases metano e dióxido de carbono através da comparação entre os espectros de massa obtidos para cada pico cromatográfico e os da biblioteca da Thermo Scientific.

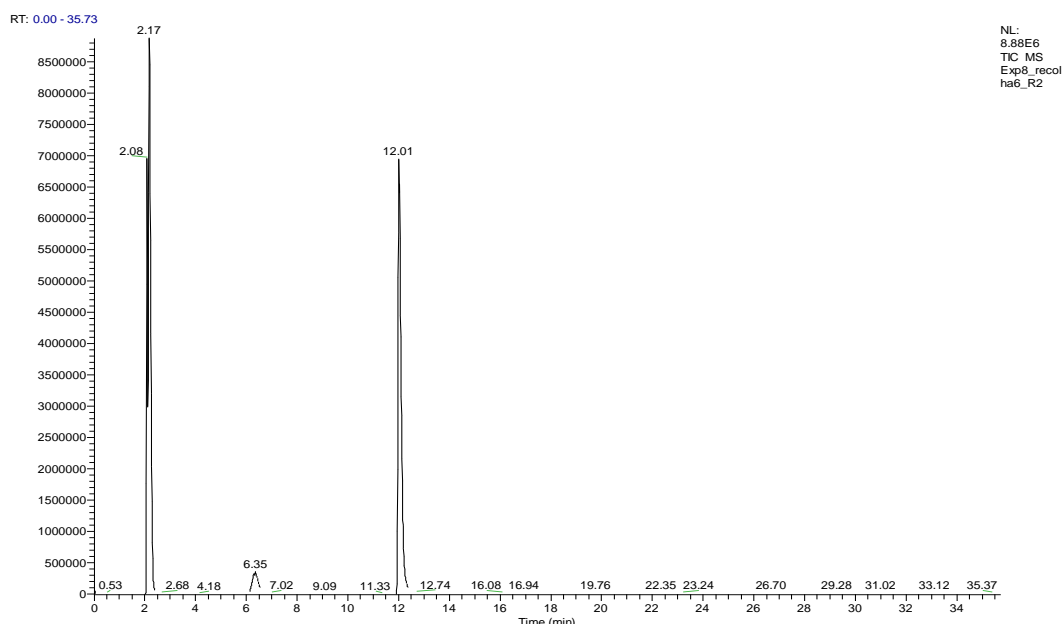


Figura 3. 24 - Cromatograma de uma recolha do contabilizador de biogás



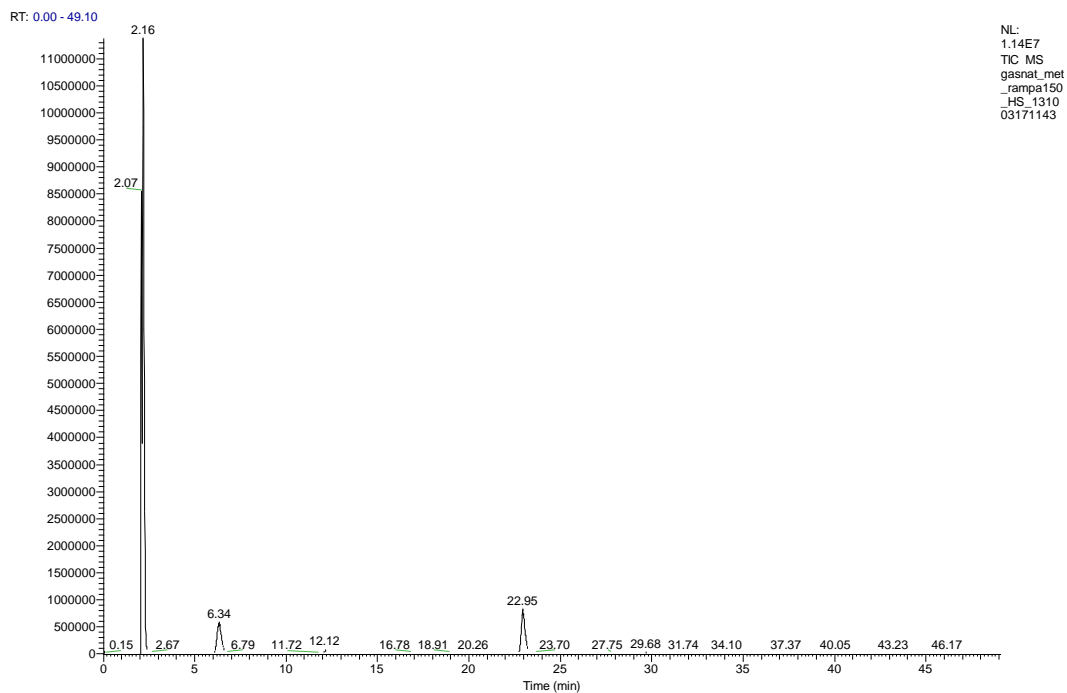


Figura 3. 25 - Cromatograma do gás natural da linha de rede de um laboratório da ESTG.

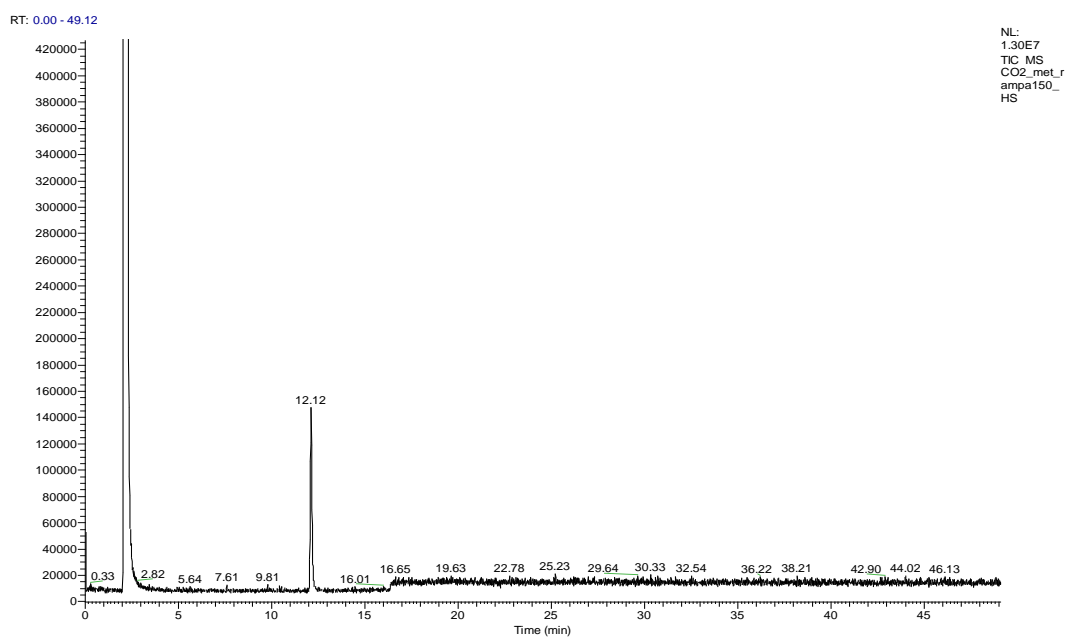
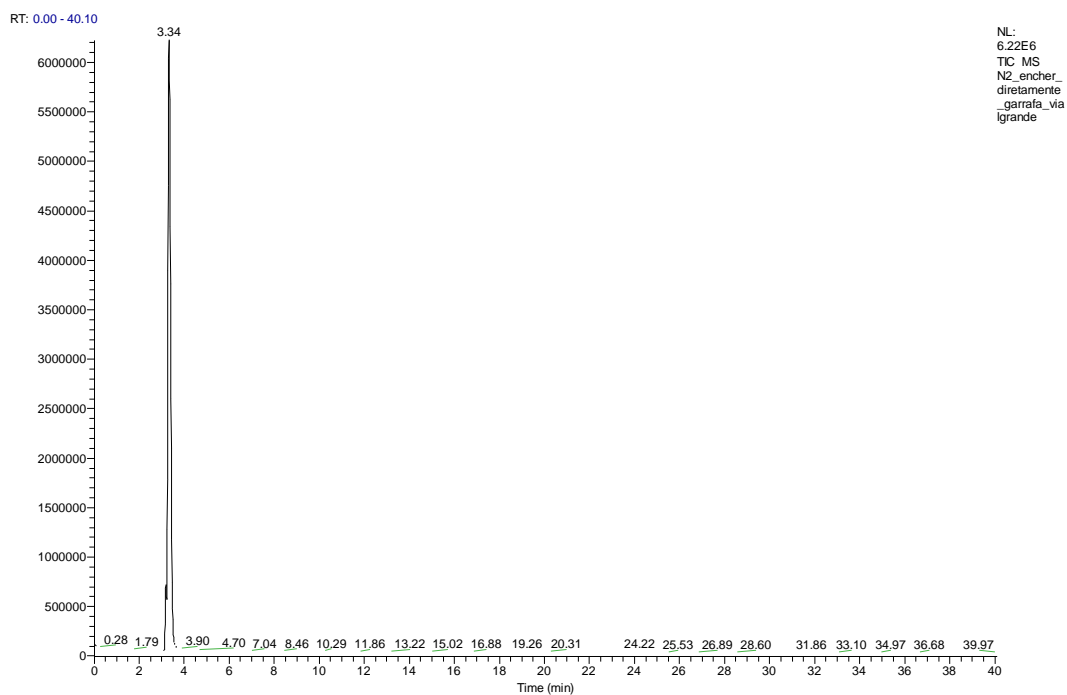


Figura 3. 26 - Cromatograma do CO<sub>2</sub> (garrafa comercial).



**Figura 3. 27 - Cromatograma do N<sub>2</sub> (garrafa comercial).**



**– CAPÍTULO 4 –**

***CONCLUSÕES E PERSPETIVAS FUTURAS***



## 4.1 CONCLUSÕES

Este estudo foi desenvolvido pela primeira vez na ESTG-IPVC tendo havido a necessidade de desenvolver e implementar o procedimento experimental e analítico.

Os fatores considerados no processo foram o *design* do reator, o estudo da influência da quantidade e tipo de biomassa utilizada no processo, a metodologia de quantificação do biogás e o desenvolvimento da técnica analítica para identificação da composição do mesmo.

A partir da experiência 8 conclui-se que na fase inicial da fermentação (fase de aerobiose), há um consumo de resíduos alimentares superior a 50%, ficando assim disponível uma percentagem menor para a produção de biogás. Por este motivo o período inicial de aerobiose deverá ter uma duração menor, com o objectivo de melhorar o rendimento da produção de biogás.

A partir do estudo efectuado sobre o poder calorífico da biomassa, verificou-se que a utilização dos resíduos alimentares do ponto de vista de aproveitamento energético, é mais vantajosa para a produção de biogás do que a queima. Esta biomassa tem teor de humidade superior a 60% e na utilização dos resíduos para queima é necessário utilizar energia para secar o resíduo. Por outro lado a combustão, apenas oferece um balanço positivo de energia caso o teor de humidade seja inferior a 60%, porém mesmo nestes casos a maior parte de energia armazenada na biomassa é utilizada na evaporação da água.

Este estudo permite valorizar os resíduos, produzidos localmente, de forma a serem aplicados em processos de digestão anaeróbia, evitando deste modo gastos energéticos com consequentes emissões de CO<sub>2</sub> para a atmosfera decorrentes do processo de recolha e de transporte de resíduos. Por outro lado, a aplicação deste tipo de processo permitirá no futuro contornar o problema dos aterros sanitários contribuindo para aumentar o tempo de vida dos mesmos. Para além disto, haverá a possibilidade do reaproveitamento dos resíduos pós-reator que terão aplicação na agricultura, com a vantagem de se obter fertilizantes não contaminados com metais pesados, bem como com antibióticos, que são problemas comuns nas lamas das ETARs.



## 4.2 – PERSPETIVAS FUTURAS

Relativamente a trabalho futuro e no seguimento deste, deverá ser elaborado um estudo comparativo entre o sistema *batch* que é apresentado nesta dissertação e um sistema que funcione em contínuo. Além disso, poderá ainda ser:

- ✓ Estudo de diferentes tipos de inóculo de forma a melhorar o processo de digestão anaeróbia;
- ✓ Estudo da influência do design do reator na cinética do processo;
- ✓ Estudo de um sistema de agitação mais eficiente;
- ✓ Estudo na área dos micro-organismos, de forma a melhorar a escolha de culturas starter para produção de biogás e hidrogénio.



## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**





- [1] Agência Portuguesa do Ambiente, Comité Executivo da Comissão para as Alterações Climáticas, *Cumprirquioto.pt-Avaliação do cumprimento do Protocolo de Quioto*. APA, I.P. Amadora, Maio de 2012.
- [2] Departamento de Estratégias e Análise Económica, *Relatório do Estado do Ambiente 2013*. APA, I.P., Outubro 2013.
- [3] Instituto Nacional de Estatística, I.P. e Direcção Geral de Energia e Geologia, *Inquérito ao Consumo de Energia no Sector Doméstico*, 2011.
- [4] Ribeiro de Sá, A. F., *Guia de Aplicações de Gestão de Energia e Eficiência Energética*. 2ª Edição. Publindústria, 2010. 978-972-8953-44-7.
- [5] Resolução do Conselho de Ministros n.º 93/2010, Diário da República – 1.ª série – N.º 230 – 26 Novembro de 2010.
- [6] AEVC, et al., *Desafios e Oportunidades na Energia*, Carboneutral, Lda, 2013. 978-989-97129-5-9.
- [7] Agência Portuguesa do Ambiente, I.P., Roteiro Nacional de Baixo Carbono. Consultado em Setembro 2013. <http://www.apambiente.pt/index.php?ref=16&subref=81&sub2ref=117&sub3ref=301>
- [8] Ministério do Ambiente do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional, *PERSU II - Plano Estratégico para os Resíduos Sólidos Urbanos 2007-2016*, 2007.
- [9] Agência Portuguesa do Ambiente, I.P., *Relatório Anual Resíduos Urbanos 2012*. APA, I.P. Amadora, Dezembro de 2013.
- [10] *Decreto-Lei n.º 239/97*, Diário da República – I Série-A – N.º 208 – 9 de Setembro de 1997.
- [11] *Decreto-Lei n.º 67/98*, Diário da República – I Série-A – N.º 65 – 18 de Março de 1998.
- [12] *Decreto-Lei n.º 73/2011*, Diário da República - 1.ª Série – N.º 116 – 17 de Junho de 2011.



**[13]** Portaria n.º 187/2007, Diário da República, 1.ª Série - N.º30 - 12 de Fevereiro de 2007.

**[14]** Ruiz, J.A., et al., *Biomass gasification for electricity generation: Review of current technology barriers*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2013. **18**: p.174-183

**[15]** Zhang, L., et al., *Overview of recent advances in thermo-chemical conversion of biomass*. Energy Conversion and Management, 2010. **51**: p.969-982.

**[16]** Yanik, J., et al., *Fast pyrolysis of agricultural wastes: Characterization of pyrolysis products*. Fuel Processing Technology, 2007. **88**: p.942-947.

**[17]** Zhong, C., et al., *A comparative experimental study on the liquefaction of wood*. Energy, 2004. **29**: p.1731-1741.

**[18]** Loo, S.V., et al., *the Handbook of Biomass Combustion and Co-firing*. London: Earthscan, 2008. 978-1-84407-249-1.

**[19]** Silveira, A., Valorização dos Resíduos Orgânicos – Compostagem. Consultado em Novembro 2013. <http://naturlink.sapo.pt/Investigacao/Artigos/content/Valorizacao-dos-Residuos-Organicos-Compostagem?viewall=true&print=true>

**[20]** Sousa, D.M.F., *Aplicação do Processo de Compostagem na Estabilização de Dejectos de Coelho*, Dissertação para Mestrado em Engenharia do Ambiente, Universidade de Aveiro, 2008.

**[21]** Russo, M.A.T., *Avaliação dos processos de transformação de resíduos sólidos urbanos em aterro sanitário*, Dissertação para Doutoramento em Engenharia Civil, Universidade do Minho, 2005.

**[22]** I.C.L.E.I., *Manual para aproveitamento de biogás Volume 1 - Aterros Sanitários*, 2009. 978-85-99093-06-1.

**[23]** Chang, R., *Química*, 8.ª edição. Madrid: McGraw-Hill, Março de 2005. 84-481-4527-5.

**[24]** Direção Geral de Energia e Geologia, *Renováveis estatísticas rápidas- Nº 93*, 2012.

**[25]** EurObserv'ER, *Biogas Barometer- Nº212*, 2012.



- [26] Klass, D.L., *METHANE FROM ANAEROBIC FERMENTATION*. Science, 1984. **223** (4640): p. 1021-1028.
- [27] Raposo, F., et al., *Anaerobic digestion of solid organic substrates in batch mode: An overview relating to methane yields and experimental procedures*. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2012. **16**(1): p. 861-877.
- [28] Ferreira, V., *Contribuição para o estudo da modelação da digestão anaeróbia de resíduos sólidos. Estudo da influência da geometria do reactor na cinética do processo*. Lisboa: Edições Colibri, 2010. 978-989-689-052-0.
- [29] Mata-Alvarez, J., et al., *Anaerobic digestion of organic solid wastes. An overview of research achievements and perspectives*. Bioresource Technology, 2000. **74**: p. 3-16.
- [30] Neves, L., *Anaerobic Co-Digestion of organic wastes*, Dissertação para Doutoramento em Engenharia Química e Biológica, Universidade do Minho, 2009.
- [31] Bouallagui, H., *Bioreactor performance in anaerobic digestion of fruit and vegetable wastes*, Process Biochemistry, 2005. **40**: p. 989-995.
- [32] Piedade, M., et al., *Opções de gestão de resíduos urbanos*, Lisboa: Entidade reguladora dos serviços de águas e resíduos, Março de 2010. 978-989-8360-01-1.
- [33] Coates J.D., et al., *Simple method for the measurement of the hydrogenotrophic methanogenic activity of anaerobic sludges*. Journal of Microbiological Methods, 1996. **26**: p.237-246.
- [34] Smith P.H., et al., *Kinetics of Acetate Metabolism during Sludge Digestion*. Applied and Environmental Microbiology, 1996, **14**(3): 368-371.
- [35] Gerald, M.H., *The Microbiology of Anaerobic Digesters*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2003. 0-471-20693-8.
- [36] Nozhevnikova, A.N. and V.I. Chudina, *MORPHOLOGY OF THE THERMOPHILIC ACETATE METHANE BACTERIUM METHANOTHRIX-THERMOACETOPHILA SP-NOV*. Microbiology, 1984. **53**(5): p. 618-624.
- [37] Angelidaki, I. and B.K. Ahring, *ESTABLISHMENT AND CHARACTERIZATION OF AN ANAEROBIC THERMOPHILIC (55-DEGREES-C) ENRICHMENT CULTURE*



*DEGRADING LONG-CHAIN FATTY-ACIDS*. Applied and Environmental Microbiology, 1995. **61**(6): p. 2442-2445.

[38] Alves, M.M.S., *Estudo e Caracterização de Digestores Anaeróbios de Leito Fixo*, Dissertação para Doutoramento em Engenharia Biológica e Química, Universidade do Minho, 1998.

[39] Ribeiro, R.L.C., *Valorização Energética de Resíduos de Restauração por Digestão Anaeróbia*, Mestrado em Engenharia do Ambiente, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2004.

[40] Pereira, M.A.A.S., *Degradação de Ácidos Oleico em Filtro Anaeróbio: Efeito da Adaptação do Inóculo e da Recirculação da Biomassa*, Dissertação para Mestrado em Engenharia Biológica, Universidade do Minho, 1998.

[41] Pires, O.C.P., *Sistemas Inteligentes para Monitorização e Controlo de processos Integrados de tratamento Biológico de Efluentes*, Doutoramento em Engenharia Química e Biológica, Universidade do Minho, 2007.

[42] Varleta V., et al., *Innovative method for carbon dioxide determination in human postmortem cardiac gas sample using headspace-gas chromatography-mass spectrometry and stable labeled isotope as internal standard*. Analytica Chimica Acta, 2013. **784**: p.42-46.

[43] Clesceri, L.S., *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 20<sup>th</sup> Edition, United Book Press, Inc., Baltimore, Maryland, 1998. 0-87553-235-7.

[44] Alexandre, S.I.C., *Energia de decomposição de argilas como critério de formulação de pastas cerâmicas*, Tese de mestrado Instituto Politécnico de Viana do Castelo, 2009.

[45] Gregor D.Z., Grilc V., *Anaerobic Treatment and Biogas Production from Organic Waste*, *Management of Organic Waste*, Dr. Sunil Kumar (Ed.), ISBN: 978-953-307-925-7.

[46] Lopes, W.S., et al., *Influence of inoculum on performance of anaerobic reactors for treating municipal solid waste*. Bioresource Technology, 2004. **94**: p.261-266.



- [47] Park, M.J., *et al.*, *Comprehensive study on a two-stage anaerobic digestion process for the sequential production of hydrogen and methane from cost-effective molasses*. International Journal of Hydrogen Energy, 2010. **35**(12): p. 6194-6202.
- [48] Kaparaju, P., *et al.*, *Optimization of biogas production from wheat straw stillage in UASB reactor*. Applied Energy, 2010. **87**: p.3779-3783
- [49] *Despacho n.º 17313/2008*, Diário da República – 2.ª Série – N.º122 – 26 de Junho de 2008.
- [50] Pinewells., *Especificações técnicas dos Pellets*. Consultado em Outubro 2013. [http://www.pinewells.com/especificacoes\\_tecnicas.aspx?pid=3&cid=13](http://www.pinewells.com/especificacoes_tecnicas.aspx?pid=3&cid=13).
- [51] Appels L., *et al.*, *Anaerobic digestion in global bio-energy production: Potential and research challenges*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2011. **15**: p.4295-4301.
- [52] Gavala, H.N., *et al.*, *Mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of primary and secondary sludge. Effect of pre-treatment at elevated temperature*. Water Research, 2003. **37**(19): p. 4561-4572.
- [53] Rasi S., *et al.*, *Trace compounds of biogas from different biogas production plants*. Energy, 2007. **32**: p.1375-1380.
- [54] Krich K., *et.al.*, *Biomethane from Dairy Waste: A Sourcebook for the Production and Use of Renewable Natural Gas in California*, 2005.
- [55] Klass, D.L.; *Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals*. Oxford: Academic Press, 1998. 978-0-12-410950-6.
- [56] Walker, M., *et al.*, *Potencial errors in the quantitative evaluation of biogas production in anaerobic digestion processes*. Bioresource Technology, 2009. **100**: p.6339-6346.
- [57] Traversi, D., *et al.*, *Application of a real-time qPCR method to measure the methanogen concentration during anaerobic digestion as an indicator of biogas production capacity*. Journal of Environmental Management, 2012. **111**: p.173-177
- [58] Formosinho S.J., *Fundamentos de Cinética Química*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1982.

# **ANEXOS**



## **ANEXO 1 – CONTABILIZADOR DE GÁS**





**ANEXO 2 – CERTIFICADOS DE CONFORMIDADE LINDE  
GÁS**



## **ANEXO 3 – FICHA TÉCNICA CASFIL®**



## **ANEXO 4 – FICHA TÉCNICA VACUMIT P 20**



## **ANEXO 5 – CÁLCULO % HUMIDADE**





		mi (g)	mf (g)	m amostra (g)	% Humidade	Média %humidade	Desvio padrão	Coefficiente de variação
<u>Experiência 1</u>	Cápsula 4	96.89	87.95	10.00	89.40	89.20	0.43	0.005
	Cápsula 5	94.02	85.16	10.00	88.60			
	Cápsula 6	101.17	92.21	10.00	89.60			
<u>Experiência 2</u>	Cápsula 7	66.25	57.28	10.05	89.25	89.75	0.34	0.004
	Cápsula 8	80.88	71.73	10.20	89.71			
	Cápsula 9	129.35	120.32	10.01	90.21			
	Cápsula 10	138.83	129.73	10.13	89.83			
<u>Experiência 3</u>	Cápsula 11	140.48	132.64	10.19	76.94	78.66	1.22	0.016
	Cápsula 12	107.34	98.84	10.67	79.66			
	Cápsula 13	98.76	90.72	10.13	79.37			
<u>Experiência 4</u>	Cápsula exp.4-1	170.16	161.61	10.45	81.82	82.00	0.40	0.005
	Cápsula exp.4-2	163.50	155.06	10.34	81.62			
	Cápsula exp.4-3	176.74	168.17	10.38	82.56			
<u>Experiência 5</u>	Cápsula exp.5-1	80.74	72.40	10.07	82.82	83.41	0.44	0.005
	Cápsula exp.5-2	96.98	88.56	10.08	83.53			
	Cápsula exp.5-3	100.97	92.54	10.05	83.88			
<u>Experiência 6</u>	Cápsula exp.6-1	59.33	50.81	10.09	84.44	84.66	0.41	0.005
	Cápsula exp.6-2	72.56	64.02	10.02	85.23			
	Cápsula exp.6-3	66.26	57.77	10.07	84.31			
<u>Experiência 7</u>	Cápsula exp.7-1	140.07	131.48	10.20	84.22	84.12	0.07	0.001
	Cápsula exp.7-2	148.24	139.68	10.18	84.09			
	Cápsula exp.7-3	140.58	131.94	10.28	84.05			
<u>Experiência 8</u>	Cápsula exp.8-1	101.02	92.42	10.14	84.81	84.91	0.15	0.002
	Cápsula exp.8-2	80.80	72.21	10.13	84.80			
	Cápsula exp.8-3	97.10	88.41	10.21	85.11			

$$\%Humidade = \frac{m_i - m_f}{m_{amostra}} * 100$$

$m_i \longrightarrow$  massa da capsula seca + massa da amostra

$m_f \longrightarrow$  massa da capsula seca + massa do resíduo



## **ANEXO 6 – CÁLCULO % SÓLIDOS VOLÁTEIS**



		mf (g)	m cápsula (g)	mrs (g)	mcc (g)	m cinza (g)	m amostra (g)	%Sólidos voláteis	Média %Sólidos Voláteis	Desvio padrão	Coeficiente de variação
<u>Experiência 1</u>	Cápsula 4	88.00	86.89	1.11	86.98	0.09	10.00	10.20	10.37	0.39	0.037
	Cápsula 5	85.19	84.02	1.17	84.10	0.08	10.00	10.90			
	Cápsula 6	92.26	91.17	1.09	91.26	0.09	10.00	10.00			
<u>Experiência 2</u>	Cápsula 7	57.28	56.20	1.08	56.30	0.10	10.05	9.75	9.31	0.28	0.030
	Cápsula 8	71.73	70.68	1.05	70.78	0.10	10.20	9.31			
	Cápsula 9	120.32	119.34	0.98	119.42	0.08	10.01	8.99			
	Cápsula 10	129.73	128.70	1.03	128.80	0.10	10.13	9.18			
<u>Experiência 3</u>	Cápsula 11	132.64	130.29	2.35	130.46	0.17	10.19	21.39	18.76	1.34	0.072
	Cápsula 12	98.84	96.67	2.17	96.88	0.21	10.67	18.37			
	Cápsula 13	90.72	88.63	2.09	88.82	0.19	10.13	18.76			
<u>Experiência 4</u>	Cápsula exp.4-1	161.61	159.71	1.9	159.83	0.12	10.45	17.03	17.03	0.44	0.03
	Cápsula exp.4-2	155.06	153.16	1.9	153.27	0.11	10.34	17.31			
	Cápsula exp.4-3	168.17	166.36	1.81	166.48	0.12	10.38	16.28			
<u>Experiência 5</u>	Cápsula exp.5-1	72.40	70.67	1.73	70.76	0.09	10.07	16.29	15.77	0.25	0.02
	Cápsula exp.5-2	88.56	86.90	1.66	86.97	0.07	10.08	15.77			
	Cápsula exp.5-3	92.54	90.92	1.62	90.96	0.04	10.05	15.72			
<u>Experiência 6</u>	Cápsula exp.6-1	50.81	49.24	1.57	49.33	0.09	10.09	14.67	14.67	0.30	0.02
	Cápsula exp.6-2	64.02	62.54	1.48	62.60	0.06	10.02	14.17			
	Cápsula exp.6-3	57.77	56.19	1.58	56.27	0.08	10.07	14.90			
<u>Experiência 7</u>	Cápsula exp.7-1	131.48	129.87	1.61	129.96	0.09	10.20	14.90	15.18	0.25	0.02
	Cápsula exp.7-2	139.68	138.06	1.62	138.10	0.04	10.18	15.52			
	Cápsula exp.7-3	131.94	130.30	1.64	130.38	0.08	10.28	15.18			
<u>Experiência 8</u>	Cápsula 37	38.7364	37.6995	1.0369	37.7437	0.0442	1.0619	93.48	93.91	0.20	0.002
	Cápsula 38	41.6830	40.6505	1.0325	40.6929	0.0424	1.0543	93.91			
	Cápsula 39	38.8170	37.8352	0.9818	37.8757	0.0405	1.0023	93.91			

$$\%Sólidos Voláteis = \frac{m_{rs} - m_{cinzas}}{m_{amostra}} * 100$$

$m_{rs} \longrightarrow$  massa de resíduo seco

$m_{cc} \longrightarrow$  massa da capsula com cinzas



## **ANEXO 7 – CÁLCULO % SÓLIDOS FIXOS**





		mcc (g)	m cápsula (g)	m amostra (g)	%Sólidos fixo	Média %Sólidos fixo	Desvio padrão	Coeficiente de variação
<u>Experiência 1</u>	Cápsula 4	86.98	86.89	10.00	0.90	0.87	0.05	0.054
	Cápsula 5	84.10	84.02	10.00	0.80			
	Cápsula 6	91.26	91.17	10.00	0.90			
<u>Experiência 2</u>	Cápsula 7	56.30	56.20	10.05	1.00	0.94	0.08	0.087
	Cápsula 8	70.78	70.68	10.20	0.98			
	Cápsula 9	119.42	119.34	10.01	0.80			
	Cápsula 10	128.80	128.70	10.13	0.99			
<u>Experiência 3</u>	Cápsula 11	130.46	130.29	10.19	1.67	1.84	0.13	0.068
	Cápsula 12	96.88	96.67	10.67	1.97			
	Cápsula 13	88.82	88.63	10.13	1.88			
<u>Experiência 4</u>	Cápsula exp.4-1	159.83	159.71	10.45	1.15	1.15	0.04	0.04
	Cápsula exp.4-2	153.27	153.16	10.34	1.06			
	Cápsula exp.4-3	166.48	166.36	10.38	1.16			
<u>Experiência 5</u>	Cápsula exp.5-1	70.76	70.67	10.07	0.89	0.69	0.20	0.29
	Cápsula exp.5-2	86.97	86.90	10.08	0.69			
	Cápsula exp.5-3	90.96	90.92	10.05	0.40			
<u>Experiência 6</u>	Cápsula exp.6-1	49.33	49.24	10.09	0.89	0.79	0.12	0.15
	Cápsula exp.6-2	62.60	62.54	10.02	0.60			
	Cápsula exp.6-3	56.27	56.19	10.07	0.79			
<u>Experiência 7</u>	Cápsula exp.7-1	129.96	129.87	10.20	0.88	0.78	0.21	0.27
	Cápsula exp.7-2	138.10	138.06	10.18	0.39			
	Cápsula exp.7-3	130.38	130.30	10.28	0.78			
<u>Experiência 8</u>	Cápsula 37	37.7437	37.6995	1.0619	4.16	4.04	0.06	0.02
	Cápsula 38	40.6929	40.6505	1.0543	4.02			
	Cápsula 39	37.8757	37.8352	1.0023	4.04			

$$\%Sólidos\ fixos = \frac{m_{cc} - m_{capsula}}{m_{amostra}} * 100$$



## **ANEXO 8 – CÁLCULO N-KJELDAHL**



Amostra	Ensaio	m(amostra)/g	V(HCl)/mL	% N (RS)	% N (RS)	RS (%)	% N (amostra)
Branco	Br1	10 mL(H <sub>2</sub> O)		0.10			
	Br2	10 mL(H <sub>2</sub> O)		0.10			
Experiência 1	1	1.0296	14.90	1.97	2.00	10.80	0.22
	2	1.0505	15.80	2.04			
Experiência 3	1	1.0275	13.80	1.82	1.82	21.34	0.39
	2	1.0290	13.70	1.81			
Experiência 4	1	1.0134	9.80	1.31	1.33	18.00	0.24
	2	1.0219	10.10	1.34			
Experiência 5	1	1.0397	8.41	1.10	1.10	16.59	0.18
	2	1.0230	8.25	1.10			
Experiência 6	1	1.0397	8.41	1.10	1.10	15.34	0.17
	2	1.0230	8.25	1.10			
Experiência 7	1	1.0078	8.05	1.09	1.09	15.88	0.17
	2	1.0144	8.22	1.10			
Experiência 8	1	1.0196	13.98	1.86	1.87	15.09	0.28
	2	1.0094	13.90	1.87			

<b>Data:</b>	26/11/2013
N (HCl)=	0.0970

$$\%N - Kjeldahl = \frac{V_{HCl_{gasto}} * [HCL] * MM_{azoto}}{m_{amostra}} * 100$$



## **ANEXO 9 – CQO**





Equação da reta:  $y=0.0004x-0.0008$

$$R^2=0.9994$$

Limites de detecção	LD	LQ
mg O <sub>2</sub> /L	32	95

### CQO FRAÇÃO DISSOLVIDA

Tempo (dias)	Amostra	Diluição	Fator Diluição	Absorvância	Concentração (mg O <sub>2</sub> /L)	Concentração (mgO <sub>2</sub> /L)	Comentários
Dia 1	R1	D	1	-	-	10995	Acima da reta (1000 mgO <sub>2</sub> /L)
		1/10	10	0.439	10995		-
Dia 3	R2	1/10	10	0.225	5645	6118	-
		1/20	20	0.131	6590	5645	Diluição mais baixa
Dia 8	R4	D	1	-	-	-	-
		1/10	10	0.161	4045	-	-
		1/10	10	0.172	4320	4183	Média
Dia 28	R6	1/5	5	0.246	3085	-	-
		1/10	10	0.133	3345	3085	Diluição mais baixa

### CQO FRAÇÃO SUSPensa

Tempo (dias)	Amostra	m(amostra)/g	Fator Diluição	Absorvância	Concentração (mgO <sub>2</sub> /kg)	Concentração (mgO <sub>2</sub> /L)
Dia 1	R1	0.0024	1	0.420	1095833	Acima da reta
		2.5 mL			-----	
		0.0013	1	0.196	946154	946154
		2.5 mL			-----	
Dia 3	R2	0.0015	1	0.350	1461667	1461667
		2.5 mL			-----	
Dia 8	R4	0.0016	1	0.363	1421094	1421094
		2.5 mL			-----	
Dia 28	R6	0.0016	1	0.341	1335156	
		2.5 mL			-----	Média
		0.0017	1	0.278	1025000	1180078
		2.5 mL			-----	

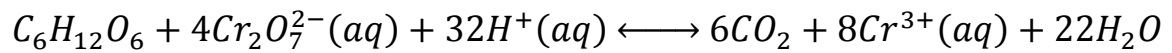
## CQO TOTAL

Tempo (dia)	Amostra	CQO Fração suspensa		Amostra do reator						Comentários
				SST		CQO (Fração suspensa) Nota 1	CQO (Fração dissolvidas) Nota 2	CQO (Total)	CQO (Total)	
		mg/kg	g/kg	mg/kg	g/kg	g/kg	g/kg	g/kg	<sup>g</sup> glucose/kg	
Dia 1	R1	946154	946	24863	24.9	23.5	11.0	34.5	110.96	Como o valor de absorvância obtido para a amostra se encontra acima do valor máximo de absorvância da reta, o valor calculado para a concentração poderá ser maior, já que a Lei de Beer-lambert poderá estar fora da zona não delinear da reta.
Dia 3	R2	1461667	1462	22055	22.1	32.2	5.65	37.9	121.76	-----
Dia 8	R4	1421094	1421	11904	11.9	16.9	4.18	21.1	67.82	-----
Dia 28	R6	1180078	1180	3678	3.68	4.34	3.09	7.43	23.87	-----

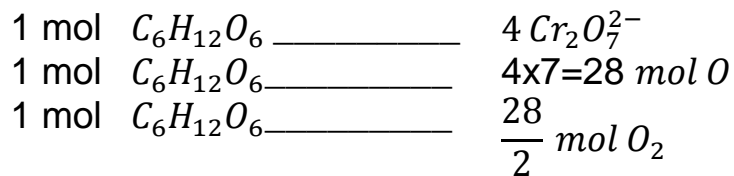
Nota 1: Contribuição para o CQO<sub>Total</sub> da fração suspensa da amostra.

Nota 2: Contribuição para o CQO<sub>Total</sub> da fração dissolvida da amostra.

## CQO TOTAL TRANSFORMADO



Estequiometria entre glucose e oxigênio



Dados:

$$MM_{C_6H_{12}O_6} = 180 \text{ g/mol}$$

$$MA_O = 16 \text{ g/mol}$$

$$m_{(\text{glucose equivalente \AA biomassa no reator, g})} = \frac{MM_{C_6H_{12}O_6} \left( \frac{g}{mol} \right) \times CQO \left( \frac{gO_2}{L} \right)}{nr. \text{ mol } O_{\text{estequimetrico}} \times MA_O} \times V_{\text{reator}}$$



**ANEXO 10 – PODER CALORÍFICO INFERIOR**  
**EXPERIÊNCIA 2**



Área total	61507.91	uV*°C	300.19	uV*°C/mg
------------	----------	-------	--------	----------

Dados experimentais				Correcção			Área (i)
Temperatura (°C)	Tempo / min	DTA / uV	%dP/P	DTA / uV	Corr	Curva corrigida	
26.00	0.00	-0.10	0.00	-0.10	0.19	-0.29	
28.00	5.33	0.27	0.00	0.27	0.32	-0.05	-0.34
30.00	6.33	0.53	0.04	0.53	0.46	0.08	0.02
32.00	7.00	0.73	0.11	0.73	0.59	0.14	0.22
34.00	7.67	0.90	0.07	0.90	0.72	0.18	0.32
36.00	8.20	1.00	0.04	1.00	0.85	0.15	0.33
38.00	8.67	1.10	0.00	1.10	0.98	0.12	0.26
40.00	9.13	1.10	0.00	1.10	1.11	-0.01	0.10
42.00	9.53	1.13	0.00	1.13	1.24	-0.11	-0.12
44.00	10.00	1.17	0.00	1.17	1.37	-0.20	-0.31
46.00	10.33	1.10	-0.07		1.50	-0.40	-0.60
48.00	10.67	1.10	-0.11		1.63	-0.53	-0.92
50.00	11.13	1.10	-0.11		1.75	-0.65	-1.18
52.00	11.53	1.03	-0.21		1.88	-0.84	-1.50
54.00	11.87	1.00	-0.21		2.00	-1.00	-1.85
56.00	12.20	0.97	-0.32		2.13	-1.16	-2.16
58.00	12.53	0.93	-0.32		2.25	-1.32	-2.48
60.00	12.87	0.90	-0.42		2.37	-1.47	-2.79
62.00	13.20	0.83	-0.42		2.49	-1.66	-3.13
64.00	13.47	0.80	-0.53		2.61	-1.81	-3.48
66.00	13.73	0.70	-0.60		2.74	-2.04	-3.85
68.00	14.00	0.60	-0.67		2.85	-2.25	-4.29
70.00	14.27	0.53	-0.74		2.97	-2.44	-4.70
72.00	14.53	0.40	-0.77		3.09	-2.69	-5.13
74.00	14.80	0.33	-0.84		3.21	-2.88	-5.57
76.00	15.07	0.20	-0.95		3.33	-3.13	-6.00
78.00	15.33	0.07	-1.05		3.44	-3.38	-6.50
80.00	15.60	-0.10	-1.12		3.56	-3.66	-7.04
82.00	15.87	-0.20	-1.26		3.67	-3.87	-7.53
84.00	16.13	-0.37	-1.33		3.79	-4.16	-8.03
86.00	16.40	-0.53	-1.44		3.90	-4.44	-8.59
88.00	16.67	-0.73	-1.58		4.02	-4.75	-9.18
90.00	16.87	-0.87	-1.65		4.13	-4.99	-9.74
92.00	17.13	-1.13	-1.79		4.24	-5.37	-10.37
94.00	17.33	-1.33	-1.93		4.35	-5.68	-11.06
96.00	17.53	-1.50	-2.00		4.46	-5.96	-11.64
98.00	17.80	-1.80	-2.14		4.57	-6.37	-12.33
100.00	18.00	-2.00	-2.24		4.68	-6.68	-13.05
102.00	18.20	-2.27	-2.38		4.79	-7.05	-13.73
104.00	18.47	-2.67	-2.59		4.90	-7.56	-14.62
106.00	18.67	-3.00	-2.73		5.00	-8.00	-15.57
108.00	18.87	-3.33	-2.87		5.11	-8.44	-16.45
110.00	19.13	-3.87	-3.08		5.22	-9.08	-17.53
112.00	19.33	-4.23	-3.22		5.32	-9.56	-18.64
114.00	19.60	-4.87	-3.50		5.43	-10.29	-19.85
116.00	19.87	-5.47	-3.71		5.53	-11.00	-21.29
118.00	20.13	-6.13	-3.96		5.64	-11.77	-22.77
120.00	20.33	-6.70	-4.20		5.74	-12.44	-24.21
122.00	20.53	-7.23	-4.41		5.84	-13.08	-25.51
124.00	20.80	-8.00	-4.73		5.94	-13.94	-27.02
126.00	21.00	-8.60	-4.94		6.05	-14.65	-28.59
128.00	21.20	-9.13	-5.22		6.15	-15.28	-29.93
130.00	21.47	-9.87	-5.57		6.25	-16.11	-31.39
132.00	21.67	-10.36	-5.85		6.35	-16.71	-32.82
134.00	21.87	-10.86	-6.09		6.45	-17.31	-34.01
136.00	22.07	-11.23	-6.34		6.55	-17.78	-35.08
138.00	22.27	-11.60	-6.62		6.64	-18.24	-36.02
140.00	22.47	-11.80	-6.93		6.74	-18.54	-36.79
142.00	22.67	-11.90	-7.14		6.84	-18.74	-37.28
144.00	22.87	-11.96	-7.46		6.94	-18.90	-37.63
146.00	23.07	-11.86	-7.67		7.03	-18.89	-37.79
148.00	23.27	-11.63	-7.98		7.13	-18.76	-37.65
150.00	23.40	-11.46	-8.12		7.22	-18.68	-37.44
152.00	23.60	-11.03	-8.40		7.32	-18.35	-37.03
154.00	23.80	-10.43	-8.61		7.41	-17.84	-36.19
156.00	24.00	-9.80	-8.89		7.51	-17.31	-35.15
158.00	24.20	-9.00	-9.14		7.60	-16.60	-33.90
160.00	24.40	-8.10	-9.38		7.69	-15.79	-32.39
162.00	24.60	-7.17	-9.59		7.78	-14.95	-30.74
164.00	24.73	-6.43	-9.77		7.87	-14.31	-29.26
166.00	24.93	-5.37	-9.98		7.97	-13.33	-27.64
168.00	25.07	-4.60	-10.15		8.06	-12.66	-25.99
170.00	25.27	-3.43	-10.36		8.15	-11.58	-24.24



172.00	25.40	-2.63	-10.50		8.24	-10.87	-22.45
174.00	25.60	-1.33	-10.75		8.33	-9.66	-20.53
176.00	25.73	-0.53	-10.85		8.42	-8.95	-18.61
178.00	25.93	0.73	-11.10		8.50	-7.77	-16.72
180.00	26.07	1.63	-11.20		8.59	-6.96	-14.73
182.00	26.27	2.97	-11.42		8.68	-5.71	-12.67
184.00	26.47	4.30	-11.59		8.77	-4.47	-10.18
186.00	26.67	5.60	-11.80		8.85	-3.25	-7.72
188.00	26.87	6.93	-11.98		8.94	-2.01	-5.26
190.00	27.00	7.80	-12.12		9.02	-1.22	-3.23
192.00	27.20	9.13	-12.26		9.11	0.02	-1.20
194.00	27.33	10.07	-12.36		9.19	0.87	0.90
196.00	27.53	11.43	-12.54		9.28	2.15	3.03
198.00	27.73	12.70	-12.71		9.36	3.34	5.49
200.00	27.93	14.07	-12.89		9.45	4.62	7.96
202.00	28.07	15.00	-12.99		9.53	5.47	10.09
204.00	28.27	16.33	-13.17		9.61	6.72	12.19
206.00	28.40	17.23	-13.27		9.70	7.54	14.26
208.00	28.60	18.57	-13.48		9.78	8.79	16.33
210.00	28.73	19.37	-13.59		9.86	9.51	18.30
212.00	28.93	20.70	-13.76		9.94	10.76	20.27
214.00	29.07	21.60	-13.94		10.02	11.58	22.34
216.00	29.27	22.83	-14.18		10.10	12.73	24.31
218.00	29.40	23.70	-14.32		10.18	13.52	26.25
220.00	29.60	24.97	-14.53		10.26	14.71	28.22
222.00	29.73	25.80	-14.71		10.34	15.46	30.17
224.00	29.93	27.10	-15.02		10.42	16.68	32.14
226.00	30.07	27.93	-15.20		10.50	17.44	34.12
228.00	30.27	29.27	-15.48		10.58	18.69	36.13
230.00	30.40	30.13	-15.65		10.65	19.48	38.17
232.00	30.60	31.43	-16.04		10.73	20.70	40.18
234.00	30.73	32.30	-16.32		10.81	21.49	42.19
236.00	30.93	33.67	-16.74		10.88	22.78	44.27
238.00	31.07	34.60	-17.02		10.96	23.64	46.42
240.00	31.27	36.00	-17.47		11.04	24.96	48.60
242.00	31.40	36.97	-17.79		11.11	25.85	50.82
244.00	31.60	38.40	-18.31		11.19	27.21	53.07
246.00	31.73	39.40	-18.70		11.26	28.14	55.35
248.00	31.93	40.97	-19.33		11.34	29.63	57.77
250.00	32.07	42.07	-19.75		11.41	30.66	60.29
252.00	32.27	43.73	-20.48		11.49	32.25	62.90
254.00	32.40	44.83	-21.01		11.56	33.27	65.52
256.00	32.60	46.43	-21.85		11.63	34.80	68.07
258.00	32.73	47.53	-22.48		11.71	35.83	70.63
260.00	32.87	48.67	-23.15		11.78	36.89	72.72
262.00	33.07	50.37	-24.23		11.85	38.52	75.41
264.00	33.20	51.50	-24.93		11.92	39.58	78.10
266.00	33.33	52.67	-25.74		11.99	40.67	80.25
268.00	33.53	54.27	-27.00		12.06	42.20	82.88
270.00	33.67	55.43	-27.87		12.14	43.30	85.50
272.00	33.87	57.13	-29.24		12.21	44.93	88.22
274.00	34.00	58.30	-30.15		12.28	46.02	90.95
276.00	34.20	60.00	-31.44		12.35	47.65	93.68
278.00	34.33	61.13	-32.42		12.42	48.72	96.37
280.00	34.53	62.80	-33.93		12.49	50.31	99.03
282.00	34.67	63.97	-34.98		12.55	51.41	101.73
284.00	34.87	65.77	-36.45		12.62	53.14	104.56
286.00	35.00	67.03	-37.50		12.69	54.34	107.48
288.00	35.20	69.03	-39.01		12.76	56.27	110.61
290.00	35.33	70.43	-40.13		12.83	57.60	113.88
292.00	35.47	72.00	-41.21		12.90	59.10	116.71
294.00	35.60	73.63	-42.33		12.96	60.67	119.77
296.00	35.80	76.40	-44.01		13.03	63.37	124.04
298.00	35.93	78.37	-45.13		13.10	65.27	128.64
300.00	36.07	80.47	-46.19		13.16	67.30	132.57
302.00	36.20	82.60	-47.27		13.23	69.37	136.67
304.00	36.40	85.90	-48.92		13.30	72.60	141.97
306.00	36.53	88.27	-50.00		13.36	74.90	147.51
308.00	36.67	90.60	-51.02		13.43	77.17	152.08
310.00	36.87	93.97	-52.52		13.49	80.47	157.65
312.00	37.00	96.13	-53.43		13.56	82.58	163.05
314.00	37.20	99.23	-54.73		13.62	85.61	168.19
316.00	37.33	101.10	-55.64		13.69	87.41	173.02
318.00	37.47	102.93	-56.44		13.75	89.18	176.59
320.00	37.60	104.67	-57.18		13.81	90.86	180.03
322.00	37.80	107.03	-58.20		13.88	93.15	184.01
324.00	37.93	108.33	-58.76		13.94	94.39	187.54
326.00	38.07	109.47	-59.28		14.01	95.46	189.85
328.00	38.27	110.70	-59.98		14.07	96.63	192.10
330.00	38.47	111.50	-60.58		14.13	97.37	194.00
332.00	38.67	111.93	-61.10		14.19	97.74	195.11
334.00	38.87	111.93	-61.52		14.26	97.67	195.41
336.00	39.00	111.67	-61.77		14.32	97.35	195.03
338.00	39.20	111.13	-62.15		14.38	96.75	194.10

340.00	39.33	110.67	-62.40		14.44	96.23	192.98
342.00	39.53	109.73	-62.68		14.50	95.23	191.46
344.00	39.73	108.63	-62.92		14.56	94.07	189.30
346.00	39.93	107.40	-63.17		14.62	92.78	186.84
348.00	40.07	106.63	-63.34		14.68	91.95	184.72
350.00	40.27	105.50	-63.55		14.74	90.76	182.70
352.00	40.47	104.40	-63.80		14.80	89.60	180.35
354.00	40.67	103.53	-63.97		14.86	88.67	178.26
356.00	40.87	103.00	-64.18		14.92	88.08	176.74
358.00	41.00	102.80	-64.39		14.98	87.82	175.89
360.00	41.20	102.83	-64.60		15.04	87.79	175.61
362.00	41.33	103.10	-64.74		15.10	88.00	175.79
364.00	41.53	103.80	-65.06		15.16	88.64	176.64
366.00	41.67	104.60	-65.51		15.22	89.38	178.02
368.00	41.87	108.57	-66.21		15.28	93.29	182.68
370.00	42.00	114.23	-66.60		15.33	98.90	192.19
372.00	42.13	121.73	-66.95		15.39	106.34	205.23
374.00	42.27	129.87	-67.30		15.45	114.42	220.76
376.00	42.33	133.87	-67.47		15.51	118.36	232.78
378.00	42.47	141.53	-67.79		15.56	125.97	244.33
380.00	42.60	148.63	-68.11		15.62	133.01	258.98
382.00	42.73	155.00	-68.42		15.68	139.32	272.33
384.00	42.87	160.50	-68.70		15.73	144.77	284.09
386.00	43.00	165.20	-68.98		15.79	149.41	294.18
388.00	43.07	167.43	-69.16		15.85	151.58	300.99
390.00	43.20	171.37	-69.44		15.90	155.47	307.05
392.00	43.33	174.73	-69.72		15.96	158.77	314.24
394.00	43.53	178.83	-70.17		16.01	162.82	321.59
396.00	43.67	180.97	-70.38		16.07	164.90	327.72
398.00	43.87	183.47	-70.80		16.12	167.35	332.25
400.00	44.00	184.70	-71.05		16.18	168.52	335.87
402.00	44.20	186.10	-71.43		16.23	169.87	338.39
404.00	44.33	186.80	-71.64		16.29	170.51	340.38
406.00	44.53	187.33	-71.96		16.34	170.99	341.50
408.00	44.67	187.57	-72.17		16.40	171.17	342.16
410.00	44.87	187.63	-72.55		16.45	171.18	342.35
412.00	45.07	187.40	-72.90		16.50	170.90	342.07
414.00	45.27	187.03	-73.22		16.56	170.47	341.37
416.00	45.40	186.73	-73.43		16.61	170.12	340.59
418.00	45.60	186.10	-73.64		16.66	169.44	339.55
420.00	45.80	185.40	-73.95		16.72	168.68	338.12
422.00	46.00	184.60	-74.27		16.77	167.83	336.51
424.00	46.20	183.80	-74.51		16.82	166.98	334.81
426.00	46.40	182.90	-74.79		16.88	166.02	333.00
428.00	46.60	182.00	-75.07		16.93	165.07	331.10
430.00	46.73	181.43	-75.21		16.98	164.45	329.52
432.00	46.93	180.60	-75.53		17.03	163.57	328.02
434.00	47.13	179.57	-75.77		17.08	162.49	326.05
436.00	47.33	178.63	-76.02		17.13	161.50	323.98
438.00	47.53	177.67	-76.26		17.19	160.48	321.98
440.00	47.73	176.70	-76.51		17.24	159.46	319.95
442.00	47.93	175.70	-76.75		17.29	158.41	317.87
444.00	48.07	175.07	-76.89		17.34	157.73	316.14
446.00	48.27	174.10	-77.14		17.39	156.71	314.44
448.00	48.47	173.17	-77.38		17.44	155.73	312.44
450.00	48.67	172.23	-77.56		17.49	154.74	310.47
452.00	48.87	171.37	-77.80		17.54	153.83	308.57
454.00	49.13	170.17	-78.12		17.59	152.58	306.41
456.00	49.33	169.37	-78.29		17.64	151.73	304.31
458.00	49.53	168.53	-78.54		17.69	150.84	302.57
460.00	49.73	167.80	-78.75		17.74	150.06	300.90
462.00	49.93	166.97	-78.96		17.79	149.18	299.24
464.00	50.07	166.47	-79.10		17.84	148.63	297.82
466.00	50.27	165.70	-79.31		17.88	147.82	296.45
468.00	50.47	164.97	-79.48		17.93	147.04	294.85
470.00	50.67	164.23	-79.69		17.98	146.25	293.28
472.00	50.87	163.53	-79.87		18.03	145.50	291.75
474.00	51.07	162.87	-80.08		18.08	144.79	290.29
476.00	51.27	162.07	-80.25		18.13	143.94	288.74
478.00	51.40	161.53	-80.40		18.17	143.36	287.30
480.00	51.60	160.80	-80.61		18.22	142.58	285.94
482.00	51.80	160.00	-80.75		18.27	141.73	284.31
484.00	52.00	159.17	-80.92		18.32	140.85	282.59
486.00	52.20	158.43	-81.06		18.36	140.07	280.92
488.00	52.40	157.63	-81.27		18.41	139.22	279.29
490.00	52.60	156.90	-81.45		18.46	138.44	277.67
492.00	52.73	156.30	-81.55		18.50	137.80	276.24
494.00	52.93	155.47	-81.69		18.55	136.92	274.72
496.00	53.13	154.67	-81.87		18.59	136.08	273.00
498.00	53.33	153.87	-82.01		18.64	135.23	271.31
500.00	53.53	153.13	-82.18		18.69	134.44	269.67
502.00	53.80	152.07	-82.39		18.73	133.34	267.78
504.00	54.00	151.23	-82.53		18.78	132.45	265.79
506.00	54.20	150.43	-82.71		18.82	131.61	264.06

508.00	54.40	149.67	-82.81		18.87	130.80	262.41
510.00	54.60	149.00	-82.95		18.91	130.09	260.89
512.00	54.73	148.53	-83.06		18.96	129.57	259.66
514.00	54.93	147.80	-83.23		19.00	128.80	258.37
516.00	55.13	147.10	-83.34		19.04	128.06	256.86
518.00	55.33	146.43	-83.48		19.09	127.34	255.40
520.00	55.53	145.80	-83.62		19.13	126.67	254.01
522.00	55.80	144.90	-83.79		19.18	125.72	252.39
524.00	56.00	144.27	-83.90		19.22	125.05	250.78
526.00	56.20	143.67	-84.07		19.26	124.41	249.46
528.00	56.40	143.13	-84.18		19.31	123.82	248.23
530.00	56.60	142.50	-84.28		19.35	123.15	246.98
532.00	56.73	142.10	-84.39		19.39	122.71	245.86
534.00	56.93	141.50	-84.53		19.43	122.07	244.78
536.00	57.13	140.87	-84.63		19.48	121.39	243.46
538.00	57.33	140.30	-84.74		19.52	120.78	242.18
540.00	57.53	139.70	-84.88		19.56	120.14	240.92
542.00	57.80	138.93	-85.05		19.60	119.33	239.47
544.00	58.00	138.40	-85.16		19.64	118.76	238.09
546.00	58.20	137.87	-85.30		19.68	118.19	236.94
548.00	58.40	137.30	-85.40		19.73	117.57	235.76
550.00	58.60	136.77	-85.54		19.77	117.00	234.58
552.00	58.73	136.43	-85.61		19.81	116.62	233.63
554.00	58.93	135.90	-85.72		19.85	116.05	232.68
556.00	59.13	135.40	-85.86		19.89	115.51	231.57
558.00	59.33	134.90	-85.96		19.93	114.97	230.48
560.00	59.53	134.37	-86.07		19.97	114.40	229.37
562.00	59.73	133.80	-86.21		20.01	113.79	228.20
564.00	59.93	133.23	-86.31		20.05	113.18	226.98
566.00	60.13	132.70	-86.41		20.09	112.61	225.80
568.00	60.33	132.10	-86.56		20.13	111.97	224.59
570.00	60.53	131.50	-86.66		20.16	111.34	223.31
572.00	60.73	130.90	-86.80		20.20	110.70	222.03
574.00	60.93	130.30	-86.87		20.24	110.06	220.76
576.00	61.13	129.77	-87.02		20.28	109.49	219.55
578.00	61.33	129.10	-87.09		20.32	108.78	218.27
580.00	61.53	128.43	-87.22		20.36	108.07	216.86
582.00	61.73	127.83	-87.33		20.39	107.44	215.51
584.00	61.93	127.23	-87.43		20.43	106.80	214.24
586.00	62.13	126.70	-87.54		20.47	106.23	213.03
588.00	62.33	126.03	-87.68		20.50	105.53	211.76
590.00	62.53	125.40	-87.75		20.54	104.86	210.38
592.00	62.73	124.80	-87.89		20.58	104.22	209.08
594.00	62.93	124.23	-87.96		20.61	103.62	207.84
596.00	63.13	123.73	-88.07		20.65	103.08	206.70
598.00	63.33	123.23	-88.20		20.69	102.54	205.62
600.00	63.53	122.73	-88.31		20.72	102.01	204.55
602.00	63.73	122.30	-88.41		20.76	101.54	203.55
604.00	63.93	121.80	-88.48		20.79	101.01	202.55
606.00	64.07	121.60	-88.56		20.83	100.77	201.78
608.00	64.27	121.30	-88.70		20.86	100.44	201.21
610.00	64.47	121.00	-88.80		20.90	100.10	200.54
612.00	64.67	120.67	-88.90		20.93	99.74	199.84
614.00	64.87	120.37	-88.97		20.96	99.41	199.15
616.00	65.07	120.10	-89.08		21.00	99.10	198.51
618.00	65.27	119.90	-89.22		21.03	98.87	197.97
620.00	65.40	119.73	-89.29		21.06	98.67	197.53
622.00	65.60	119.50	-89.39		21.10	98.40	197.07
624.00	65.80	119.23	-89.46		21.13	98.10	196.50
626.00	66.00	119.03	-89.57		21.16	97.87	195.97
628.00	66.20	118.80	-89.68		21.20	97.60	195.47
630.00	66.40	118.53	-89.78		21.23	97.30	194.91
632.00	66.60	118.30	-89.88		21.26	97.04	194.34
634.00	66.73	118.23	-89.95		21.29	96.94	193.98
636.00	66.93	118.00	-90.06		21.32	96.68	193.62
638.00	67.13	117.73	-90.13		21.35	96.38	193.06
640.00	67.33	117.47	-90.27		21.38	96.09	192.46
642.00	67.53	117.27	-90.34		21.41	95.86	191.94
644.00	67.80	116.93	-90.48		21.44	95.49	191.34
646.00	68.00	116.80	-90.58		21.47	95.33	190.81
648.00	68.20	116.53	-90.69		21.50	95.03	190.35
650.00	68.40	116.27	-90.80		21.53	94.74	189.76
652.00	68.60	116.07	-90.87		21.56	94.51	189.25
654.00	68.73	115.97	-90.93		21.59	94.38	188.89
656.00	68.93	115.83	-91.04		21.62	94.21	188.59
658.00	69.13	115.63	-91.14		21.65	93.98	188.19
660.00	69.33	115.47	-91.25		21.68	93.79	187.78
662.00	69.53	115.27	-91.32		21.70	93.57	187.36
664.00	69.73	115.13	-91.42		21.73	93.40	186.97
666.00	69.93	114.97	-91.53		21.76	93.21	186.61
668.00	70.13	114.80	-91.63		21.78	93.02	186.23
670.00	70.33	114.57	-91.71		21.81	92.76	185.78
672.00	70.53	114.40	-91.81		21.84	92.56	185.32
674.00	70.73	114.40	-91.92		21.86	92.54	185.10

676.00	70.93	114.23	-92.02		21.89	92.34	184.88
678.00	71.13	114.13	-92.12		21.91	92.22	184.56
680.00	71.33	114.07	-92.19		21.94	92.13	184.35
682.00	71.53	113.93	-92.30		21.96	91.97	184.10
684.00	71.73	113.83	-92.41		21.99	91.84	183.81
686.00	71.93	113.83	-92.51		22.01	91.82	183.66
688.00	72.07	113.77	-92.58		22.03	91.74	183.55
690.00	72.27	113.73	-92.65		22.06	91.67	183.41
692.00	72.47	113.60	-92.76		22.08	91.52	183.19
694.00	72.67	113.53	-92.86		22.10	91.43	182.94
696.00	72.87	113.33	-92.97		22.13	91.20	182.63
698.00	73.07	113.27	-93.07		22.15	91.12	182.33
700.00	73.27	113.10	-93.17		22.17	90.93	182.05
702.00	73.40	112.97	-93.24		22.19	90.78	181.71
704.00	73.60	112.73	-93.32		22.21	90.52	181.30
706.00	73.80	112.43	-93.46		22.23	90.20	180.71
708.00	74.00	112.03	-93.53		22.25	89.78	179.97
710.00	74.20	111.60	-93.63		22.27	89.33	179.10
712.00	74.47	111.03	-93.81		22.29	88.74	178.06
714.00	74.67	110.53	-93.88		22.31	88.22	176.95
716.00	74.87	110.10	-94.02		22.33	87.77	175.99
718.00	75.07	109.63	-94.12		22.35	87.28	175.05
720.00	75.27	109.23	-94.22		22.37	86.86	174.14
722.00	75.40	108.97	-94.29		22.39	86.58	173.45
724.00	75.60	108.60	-94.40		22.40	86.20	172.78
726.00	75.80	108.40	-94.54		22.42	85.98	172.18
728.00	76.00	108.13	-94.64		22.44	85.69	171.67
730.00	76.20	108.03	-94.71		22.45	85.58	171.27
732.00	76.40	107.93	-94.86		22.47	85.46	171.04
734.00	76.60	107.80	-95.00		22.49	85.31	170.77
736.00	76.73	107.70	-95.07		22.50	85.20	170.51
738.00	76.93	107.53	-95.17		22.52	85.01	170.21
740.00	77.13	107.47	-95.27		22.53	84.94	169.95
742.00	77.33	107.30	-95.39		22.54	84.76	169.70
744.00	77.53	107.20	-95.52		22.56	84.64	169.40
746.00	77.73	107.13	-95.63		22.57	84.56	169.20
748.00	77.93	107.07	-95.73		22.58	84.49	169.05
750.00	78.07	107.00	-95.83		22.60	84.40	168.89
752.00	78.27	106.93	-95.94		22.61	84.32	168.73
754.00	78.47	107.00	-96.05		22.62	84.38	168.70
756.00	78.67	107.07	-96.15		22.63	84.44	168.82
758.00	78.87	107.10	-96.29		22.64	84.46	168.90
760.00	79.07	107.20	-96.36		22.65	84.55	169.01
762.00	79.27	107.30	-96.50		22.66	84.64	169.19
764.00	79.40	107.47	-96.57		22.67	84.80	169.44
766.00	79.60	107.70	-96.68		22.68	85.02	169.82
768.00	79.80	108.00	-96.78		22.69	85.31	170.33
770.00	80.00	108.23	-96.88		22.70	85.53	170.85
772.00	80.20	108.57	-97.00		22.70	85.87	171.40
774.00	80.40	108.83	-97.10		22.71	86.12	171.99
776.00	80.60	109.30	-97.17		22.72	86.58	172.70
778.00	80.73	109.67	-97.24		22.72	86.95	173.53
780.00	80.93	110.20	-97.34		22.73	87.47	174.42
782.00	81.13	110.63	-97.45		22.73	87.90	175.37
784.00	81.33	111.17	-97.52		22.74	88.43	176.33
786.00	81.53	111.73	-97.59		22.74	88.99	177.42
788.00	81.80	112.20	-97.69		22.75	89.45	178.44
790.00	82.00	112.53	-97.80		22.75	89.78	179.23
792.00	82.20	112.63	-97.90		22.75	89.88	179.65
794.00	82.40	112.90	-97.93		22.76	90.14	180.02
796.00	82.60	113.17	-98.01		22.76	90.41	180.56
798.00	82.73	113.30	-98.08		22.76	90.54	180.95
800.00	82.93	113.60	-98.15		22.76	90.84	181.38
802.00	83.13	113.80	-98.22		22.76	91.04	181.88
804.00	83.33	113.63	-98.25		22.76	90.87	181.91
806.00	83.53	113.27	-98.32		22.76	90.51	181.38
808.00	83.73	112.97	-98.32		22.76	90.21	180.72
810.00	83.93	112.03	-98.42		22.76	89.27	179.48
812.00	84.13	110.63	-98.42		22.76	87.87	177.15
814.00	84.33	108.87	-98.50		22.75	86.12	173.99
816.00	84.53	106.47	-98.50		22.75	83.72	169.84
818.00	84.80	101.50	-98.54		22.75	78.75	162.48
820.00	85.07	92.73	-98.57		22.74	69.99	148.75
822.00	85.33	82.80	-98.64		22.74	60.06	130.06
824.00	85.67	71.40	-98.64		22.73	48.67	108.73
826.00	86.00	61.03	-98.64		22.72	38.31	86.98
828.00	86.27	52.33	-98.74		22.72	29.62	67.92
830.00	86.53	44.03	-98.74		22.71	21.32	50.94
832.00	86.80	37.57	-98.74		22.70	14.86	36.19
834.00	87.00	33.97	-98.78		22.69	11.27	26.14
836.00	87.20	31.30	-98.85		22.69	8.61	19.89
838.00	87.47	28.73	-98.85		22.68	6.06	14.67
840.00	87.67	27.43	-98.85		22.67	4.77	10.82
842.00	87.87	26.47	-98.85		22.66	3.81	8.58

844.00	88.07	25.53	-98.92		22.64	2.89	6.70
846.00	88.27	24.80	-98.95		22.63	2.17	5.06
848.00	88.47	24.27	-98.95		22.62	1.65	3.81
850.00	88.67	23.77	-98.95		22.61	1.16	2.81
852.00	88.87	23.40	-98.95		22.59	0.81	1.97
854.00	89.07	23.13	-99.06		22.58	0.55	1.36
856.00	89.27	23.00	-99.06		22.56	0.44	0.99
858.00	89.40	22.90	-99.06		22.55	0.35	0.79
860.00	89.60	22.73	-99.06		22.53	0.20	0.55
862.00	89.80	22.67	-99.06	22.67	22.52	0.15	0.35
864.00	90.00	22.53	-99.10	22.53	22.50	0.04	0.19
866.00	90.20	22.50	-99.16	22.50	22.48	0.02	0.06
868.00	90.40	22.40	-99.16	22.40	22.46	-0.06	-0.04
870.00	90.60	22.40	-99.16	22.40	22.44	-0.04	-0.10
872.00	90.80	22.40	-99.16	22.40	22.42	-0.02	-0.06
874.00	91.00	22.40	-99.16	22.40	22.40	0.00	-0.02
876.00	91.20	22.37	-99.27	22.37	22.38	-0.01	-0.01
878.00	91.40	22.33	-99.27	22.33	22.36	-0.02	-0.04
880.00	91.60	22.30	-99.27	22.30	22.33	-0.03	-0.06
882.00	91.80	22.30	-99.27	22.30	22.31	-0.01	-0.04
884.00	92.00	22.27	-99.27	22.27	22.29	-0.02	-0.03
886.00	92.20	22.20	-99.27	22.20	22.26	-0.06	-0.08
888.00	92.40	22.20	-99.30	22.20	22.24	-0.04	-0.10
890.00	92.60	22.23	-99.37	22.23	22.21	0.02	-0.01
892.00	92.73	22.23	-99.37	22.23	22.18	0.05	0.07
894.00	92.93	22.20	-99.37	22.20	22.15	0.05	0.10
896.00	93.13	22.20	-99.37	22.20	22.13	0.07	0.12
898.00	93.33	22.20	-99.37	22.20	22.10	0.10	0.18
900.00	93.53	22.10	-99.37	22.10	22.07	0.03	0.14
902.00	93.73	22.03	-99.44	22.03	22.04	0.00	0.03
904.00	93.93	22.00	-99.47	22.00	22.00	0.00	-0.01
906.00	94.13	21.97	-99.47	21.97	21.97	-0.01	-0.01
908.00	94.33	21.93	-99.47	21.93	21.94	-0.01	-0.01
910.00	94.53	21.87	-99.47	21.87	21.91	-0.04	-0.04
912.00	94.73	21.80	-99.47	21.80	21.87	-0.07	-0.11
914.00	94.93	21.80	-99.47	21.80	21.84	-0.04	-0.11
916.00	95.13	21.70	-99.47	21.70	21.80	-0.10	-0.14
918.00	95.33	21.70	-99.55	21.70	21.76	-0.06	-0.16
920.00	95.53	21.67	-99.59	21.67	21.73	-0.06	-0.12
922.00	95.73	21.60	-99.59	21.60	21.69	-0.09	-0.15
924.00	95.93	21.60	-99.59	21.60	21.65	-0.05	-0.13
926.00	96.07	21.57	-99.59	21.57	21.61	-0.04	-0.09
928.00	96.27	21.53	-99.59	21.53	21.57	-0.03	-0.07
930.00	96.47	21.50	-99.59	21.50	21.53	-0.03	-0.06
932.00	96.67	21.50	-99.59	21.50	21.48	0.02	-0.01
934.00	96.87	21.43	-99.66	21.43	21.44	-0.01	0.01
936.00	97.07	21.40	-99.69	21.40	21.40	0.00	0.00
938.00	97.27	21.40	-99.69	21.40	21.35	0.05	0.05
940.00	97.40	21.37	-99.69	21.37	21.30	0.06	0.11
942.00	97.60	21.30	-99.69	21.30	21.26	0.04	0.10
944.00	97.80	21.27	-99.69	21.27	21.21	0.06	0.10
946.00	98.00	21.17	-99.69	21.17	21.16	0.01	0.06
948.00	98.20	21.10	-99.69	21.10	21.11	-0.01	-0.01
950.00	98.40	21.07	-99.69	21.07	21.06	0.00	-0.01
952.00	98.60	21.00	-99.76	21.00	21.01	-0.01	-0.01
954.00	98.73	21.00	-99.79	21.00	20.96	0.04	0.03
956.00	98.93	20.90	-99.79	20.90	20.91	-0.01	0.03
958.00	99.13	20.90	-99.79	20.90	20.85	0.05	0.04
960.00	99.33	20.83	-99.79	20.83	20.80	0.03	0.08
962.00	99.53	20.80	-99.79	20.80	20.74	0.06	0.09
964.00	99.73	20.73	-99.79	20.73	20.69	0.05	0.10
966.00	99.93	20.70	-99.79	20.70	20.63	0.07	0.12
968.00	100.13	20.67	-99.90	20.67	20.57	0.10	0.17
970.00	100.33	20.53	-99.90	20.53	20.51	0.02	0.12
972.00	100.53	20.50	-99.90	20.50	20.45	0.05	0.07
974.00	100.73	20.40	-99.90	20.40	20.39	0.01	0.06
976.00	100.93	20.30	-99.90	20.30	20.33	-0.03	-0.02
978.00	101.13	20.23	-99.90	20.23	20.27	-0.03	-0.06
980.00	101.33	20.13	-99.93	20.13	20.20	-0.07	-0.10
982.00	101.53	20.07	-99.93	20.07	20.14	-0.07	-0.14
984.00	101.73	20.00	-100.00	20.00	20.07	-0.07	-0.14
986.00	101.93	19.93	-100.00	19.93	20.00	-0.07	-0.14
988.00	102.07	19.90	-100.00	19.90	19.94	-0.04	-0.11
990.00	102.27	19.87	-100.00	19.87	19.87	0.00	-0.04
992.00	102.47	19.80	-100.00	19.80	19.80	0.00	0.00
994.00	102.67	19.77	-100.00	19.77	19.73	0.04	0.04

## **ANEXO 11 – PODER CALORÍFICO INFERIOR**



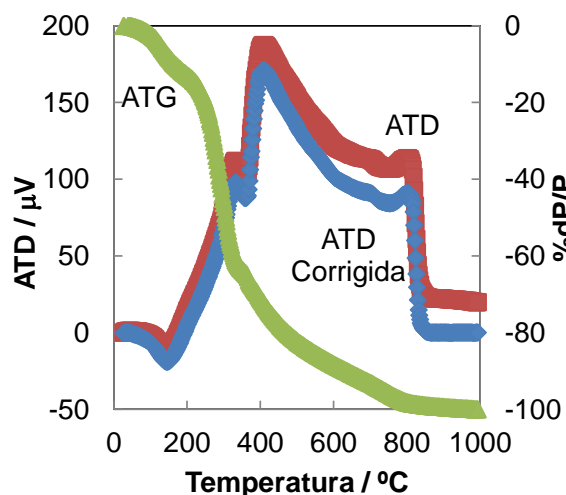


Figura – Análise Térmica Diferencial e Análise Térmica Gravimétrica

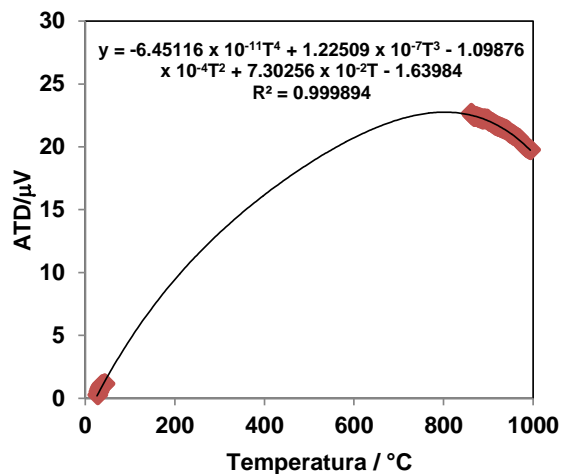


Figura – Polinómio de correção para linha de base

Amostra	Biomassa seca (mg)	Área (μV/°C) (DTA)	Area ref. (μV min/(kg°C²))	PCI <sub>s</sub> (J/kg seco)	PCI <sub>s</sub> kcal/kg seco	% Humidade (m/m)	Biomassa húmida(mg)	PCI <sub>H</sub> kcal/kg hum
Exp.2	204.9	61507.91	0.004937	166430.30	695.68	89.75	1999.02	71.31
Exp.3	255.7	52554.34		113951.82	476.32	78.66	1198.22	101.65
Exp.4	215.5	54927.41		141314.02	590.69	82.00	1197.22	106.32
Exp.5	191.5	59348.70		171824.80	718.23	83.41	1154.31	119.15
Exp.6	191.5	59348.70		171824.80	718.23	84.66	1248.37	110.18
Exp.7	204.9	60434.18		91755.25	683.53	84.12	1290.30	108.55
Exp.8	147.8	28046.11		105206.26	439.76	84.91	979.30	66.37

$$\Delta H_{ref.} = 228100 \frac{J}{kg} * 4.18 * 10^{-3} \frac{kcal}{J}$$

$$PCI_H = PCI_S * \frac{m_S}{m_H} \quad PCI_S = \Delta H = \frac{k * \Delta H_{ref.}}{A_{ref.}} \quad k = \frac{A_{amostra}}{m_S * V.A.} \quad PCI_H = \frac{A_{amostra} * \Delta H_{ref.}}{m_H * V.A. * A_{ref.}}$$



## **ANEXO 12 – DESCRIÇÃO DA COMPOSIÇÃO DO REATOR ANTES DA FERMENTAÇÃO**



Exp	Reator	Volume trabalho reator (L)	Biomassa inicial (g)	Água adicionada (g)	Biomassa por volume de trabalho do reator (g/L)	% m/m Humidade biomassa	% m/m Resíduo Seco	ST contidos na biomassa (g)	ST por volume de trabalho no reator (g/L)	%m/m sólidos voláteis	Massa de sólidos voláteis (g)	SVT por volume de trabalho do reator (g/L)
1	1	0.50	570.86		1141.72	89.20	10.80	61.65	123.31	96.02	59.20	118.40
	2	0.50	621.90		1243.80			67.17	134.33		64.49	128.98
3	1	0.27	152.05	120.00	304.10	89.75	10.25	32.45	119.27	90.83	28.52	104.85
4	1	0.40	203.67		407.34	78.66	21.34	36.66	90.84	87.91	34.69	85.95
	2	0.20	203.77		407.54			36.68	180.00		34.70	170.30
5	1	5.27	493.11	4780.26	89.66	82.00	18.00	81.81	15.51	94.61	77.76	14.75
6	1	5.32	495.43	4820.91	90.08	83.41	16.59	76.00	14.30	95.06	72.68	13.67
7	1	5.00	500.62	4500.00	91.02	84.66	15.34	79.50	15.90	95.63	75.97	15.19
8	1	7.75	1647.27	6102.27	205.91	84.12	15.88	248.61	32.08	93.91	233.47	30.13

$$\text{Biomassa por volume de trabalho} = \frac{\text{Biomassa inicial}}{\text{Volume de trabalho do reator}}$$

$$\text{Massa resíduo seco} = \frac{\text{Biomassa inicial} \times \% \text{resíduo seco}}{100}$$

$$\text{Sólidos totais por volume de trabalho no reator} = \frac{\text{Massa resíduo seco}}{\text{Volume de trabalho do reator}}$$









$$\text{Massa sólido voláteis} = \frac{\text{Massa de resíduo seco} \times \% \text{sólidos voláteis}}{100}$$




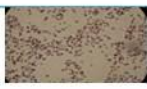

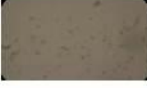

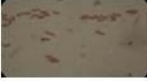




$$\text{Sólidos voláteis por volume de trabalho no reator} = \frac{\text{Massa sólidos voláteis}}{\text{Volume de trabalho do reator}}$$





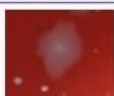






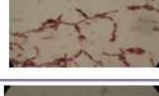

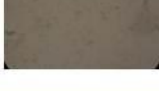
## **ANEXO 13 – ANÁLISES CULTURAS MICROBIANAS**















Amostra: 03.06.2013		AEROBIOSE									
Data análise: 25.09.2013											
Resultados:											
CODIGO UMA	TIPO	Contagem (ufc/mL)		Descrição (Em COS)		TESTS/OBSERV.	Galeria?	Conclusão:	Confidence:	Biotype Validity:	
B838	1	6,0E+04		Colonia bege mucoide elevada redonda		COS: Hemolise gama TSA: Gram: bacilos gram negativos McConkey: + lactose + Indole: - Oxidase: -	BBLGN	<u>Klebsiella pneumoniae ssp pneumoniae</u>	99,79%	2	
B839	2	5,4E+04		Colonia bege larga translúcida achatada		COS: Hemolise gama TSA: Gram: bacilos gram positivo esporulados McConkey: - MSA: -		<u>Bacillus spp ou Clostridium spp (presumtivo)</u>			
B840	3	>1,5E+6		Colonia pontiforme translúcida elevada		COS: Hemolise gama TSA: Gram: bacilos gram positivo McConkey: - MSA: -		-			
B841	4	1,0E+05		Colonia bege pontiforme elevada		COS: Hemolise gama TSA: Gram: bacilos gram positivo McConkey: - MSA: -		-			

Amostra: 03.06.2013		ANAEROBIOSE									
Data análise: 25.09.2013											
Resultados:											
CODIGO UMA	TIPO	Contagem (ufc/mL)	Descrição (Em COS)			TESTS/OBSERV.	Galeria?	Conclusão:	Confidence:	Biotype Validity	
B849	1	4,0E+04		Colônia	beige	larga translúcida achatada		COS: Hemolise gama/Não cresce em aerobiose TSA: Gram: bacilos gram positivo esporulados? McConkey:- Cat:- TGM: Gás ++ Cheiro forte a estrume de cavalo	<a href="#">Clostridium spp (presumtivo)</a>		
B850	2	3,0E+03		Colônia	branca	opaca elevada pequena		COS: Hemolise gama / Cresce em Aerobiose TSA: Gram: cocos gram positivo McConkey:- MSA:+ manitol:+	-		
B851	3	1,2E+05		Colônia	beige	elevada opaca		COS: Hemolise gama / Cresce em Aerobiose TSA: Gram: cocobacilos gram negativos McConkey: + lactose + Indole: - Oxidase: -	BBLGN	-	
B852	4	1,0E+03		Colônia	mucoide			COS: Hemolise gama / Não cresce em Aerobiose TSA: Gram: bacilos gram positivo esporulados McConkey:- MSA:- Cat:- TGM: Gás ++	<a href="#">Clostridium spp (presumtivo)</a>		
B853	5	1,2E+04		colônia		pontiforme translúcida		COS: Hemolise Gama / Não cresce em Aerobiose TSA: Gram: Bacilos Gram positivo MSA: -	-		
B854	6	4,0E+04		colônia	beige	larga translúcida achatada e hemolítica		COS: Hemolise Beta TSA: Gram: bacilos gram positivo McConkey:- MSA: - Cat:- TGM: Gás ++	-		



Amostra:	17.06.2013	<h1>AEROBIOSE</h1>									
Data análise:	25.09.2013										
Resultados:											
CODIGO UMA	TIPO	Contagem (ufc/mL)		Descrição (Em COS)		TESTS/OBSERV.	Galeria?	Conclusão:	Confidence:	Biotype Validity	
B832	1	1,8E+05		Colônia bege mucoide elevada redonda		COS: Hemolise gama TSA: Gram: bacilos gram negativos McConkey: + lactose + Indole: - Oxidase: -	BBLGN	<u>Klebsiella pneumoniae ssp pneumoniae</u>	99,79%	2	
B833	2	1,4E+04		Colônia bege larga translúcida achatada		COS: Hemolise gama TSA: Gram: bacilos gram positivo esporulados McConkey: - MSA: -	-				
B834	3	>1,5E+6		Colônia pontiforme translúcida elevada		COS: Hemolise gama TSA: Gram: bacilos gram negativos McConkey: + lactose ~ Indole: - Oxidase: +	BBLGN	<u>Burkholderia cepacia</u>	99,99%	8	
B835	4	5,8E+05		Colônia bege pontiforme elevada		COS: Hemolise gama TSA: Gram: bacilos gram positivo McConkey: ~ MSA: -	-				
B836	5	6,0E+00		Colônia bege larga achatada translúcida		COS: Hemolise Beta TSA: Gram: bacilos gram positivo esporulados McConkey: - MSA: -	-				
B837	6	03,0E+04		Colônia bege mucoide elevada redonda 2		COS: Hemolise gama TSA: Gram: bacilos gram negativos McConkey: + lactose + manitol: + Indole: - Oxidase: -	BBLGN	<u>Enterobacter cloacae</u>	94,87%	231	

Amostra: 17.06.2013		ANAEROBIOSE								
Data análise: 25.09.2013										
Resultados:										
CODIGO UMA	TIPO	Contagem (ufc/mL)		Descrição (Em COS)		TESTS/OBSERV.	Galeria?	Conclusão:	Confidence:	Biotype Validity:
B842	1	4,0E+04		Colonia bege larga translúcida achatada		COS: Hemolise gama/Não cresce em aerobiose TSA: Gram: bacilos gram positivo McConkey:- MSA:- Cat:- TGM: Gás ++ Cheiro forte a estrume de cavalo	-			
B843	2	1,0E+03		Colonia branca opaca elevada pequena		COS: Hemolise gama / Cresce em Aerobiose TSA: Gram: cocos gram positivo McConkey:- MSA:+ manitol:+ Cat:-	-			
B844	3	2,6E+05		Colônia bege elevada opaca		COS: Hemolise gama / Cresce em Aerobiose TSA: Gram: cocobacilos gram negativos McConkey: + lactose + MSA: - Indole: - Oxidase: -	BBLGN	<u>Klebsiella pneumoniae ssp pneumoniae</u>	95,30%	5912
B845	4	3,0E+04		Colonia mucoide		COS: Hemolise gama / Não cresce em Aerobiose TSA: Gram: bacilos gram positivo esporulados McConkey:- MSA:- Cat:- TGM: Gás ++		<u>Clostridium spp (presumtivo)</u>		
B846	5	>1,5E+6		colonia pontiforme translúcida		COS: Hemolise Gama / Não cresce em Aerobiose TSA: Gram: MSA: -	-			
B847	6	1,0E+04		colonia bege larga translúcida achatada e hemolítica		COS: Hemolise Beta TSA: Gram: bacilos gram positivo McConkey:- MSA: - Cat:- TGM: Gás ++	-			
B848	7	SP		Colônia invasiva (Spreader)		COS: Hemolise gama/Não cresce em aerobiose TSA: Gram: bacilos gram positivo McConkey:- MSA:- Cat:- TGM: Gás ++ Cheiro forte a estrume de cavalo	-			

**ANEXO 14 – PRODUÇÃO AO LONGO DO TEMPO**  
**EXPERIÊNCIA 6**



Início experiência										Quantidade produzida em cada intervalo (mL)	Total ao logo do tempo (mL)	
16-05-2013												
DATA	Horas	Diferença de tempo	Horas Reator	Hora	Minutos	Tempo (h)	Dias	Medição Inicial (mL)	Medição (mL)			
31-05-2013	10:35		350:00:00	350	0	350.00	14.58	0	68	68	68	
	11:30	00:55	350:55:00	350	55	350.92	14.62		80	12	80	
Contabilizador de gás foi encendido												
31-05-2013	11:45	00:15	351:10:00	351	10	351.17	14.63	9	56	47	127	
	12:35	00:50	352:00:00	352	0	352.00	14.67		66	10	137	
	13:10	00:35	352:35:00	352	35	352.58	14.69		71	5	142	
	13:30	00:20	352:55:00	352	55	352.92	14.70		82	11	153	
Contabilizador de gás foi encendido												
31-05-2013	13:31	00:01	352:56:00	352	56	352.93	14.71	15		15	168	
	14:10	00:39	353:35:00	353	35	353.58	14.73		22	7	175	
	14:56	00:46	354:21:00	354	21	354.35	14.76		28	6	181	
	15:31	00:35	354:56:00	354	56	354.93	14.79		46	18	199	
Contabilizador de gás foi encendido/ ADIÇÃO Tampão												
31-05-2013	15:33	00:02	354:58:00	354	58	354.97	14.79	0	0	0	199	
	19:20	03:47	358:45:00	358	45	358.75	14.95		8	8	207	
	20:30	01:10	359:55:00	359	55	359.92	15.00		16	8	215	
	21:54	01:24	361:19:00	361	19	361.32	15.05		30	14	229	
	23:54	02:00	363:19:00	363	19	363.32	15.14		46	16	245	
01-06-2013	00:42	00:48	364:07:00	364	7	364.12	15.17		50	4	249	
	00:55	Recolha 2										
Contabilizador de gás foi encendido												
01-06-2013	00:56	00:14	364:21:00	364	21	364.35	15.18	0	36	36	285	
	02:00	01:04	365:25:00	365	25	365.42	15.23		48	12	297	
	03:03	01:03	366:28:00	366	28	366.47	15.27		60	12	309	
	04:45	01:42	368:10:00	368	10	368.17	15.34		76	16	325	
Contabilizador de gás foi encendido												
01-06-2013	04:47	00:02	368:12:00	368	12	368.20	15.34	0	44	44	369	
	05:57	01:10	369:22:00	369	22	369.37	15.39		54	10	379	
	06:44	00:47	370:09:00	370	9	370.15	15.42		60	6	385	
	08:13	01:29	371:38:00	371	38	371.63	15.48		72	12	397	
Contabilizador de gás foi encendido												
01-06-2013	08:16	00:03	371:41:00	371	41	371.68	15.49	0	40	40	437	
	12:04	03:48	375:29:00	375	29	375.48	15.65		61	21	458	
Contabilizador de gás foi encendido												
01-06-2013	12:06	00:02	375:31:00	375	31	375.52	15.65	0	38	38	496	
	16:20	04:14	379:45:00	379	45	379.75	15.82		62	24	520	
	17:52	01:32	381:17:00	381	17	381.28	15.89		72	10	530	
	17:52	Recolha 3										
Contabilizador de gás foi encendido												
01-06-2013	18:00	00:08	381:25:00	381	25	381.42	15.89	0	40	40	570	
	19:00	01:00	382:25:00	382	25	382.42	15.93		50	10	580	
	20:00	01:00	383:25:00	383	25	383.42	15.98		50	0	580	
	21:00	01:00	384:25:00	384	25	384.42	16.02		54	4	584	
Contabilizador de gás foi encendido												
01-06-2013	21:01	00:01	384:26:00	384	26	384.43	16.02	0	2	2	586	
	22:50	01:49	386:15:00	386	15	386.25	16.09		6	4	590	
	23:38	00:48	387:03:00	387	3	387.05	16.13		10	4	594	
02-06-2013	01:20	01:42	388:45:00	388	45	388.75	16.20		18	8	602	
	02:31	01:11	389:56:00	389	56	389.93	16.25		24	6	608	
	03:24	00:53	390:49:00	390	49	390.82	16.28		26	2	610	
Contabilizador de gás foi encendido												
02-06-2013	03:26	00:02	390:51:00	390	51	390.85	16.29	0	18	18	628	
	11:44	08:18	399:09:00	399	9	399.15	16.63		48	30	640	
	11:48	Recolha 4										
Contabilizador de gás foi encendido												
02-06-2013	11:53	00:09	399:18:00	399	18	399.30	16.64	0	30	30	670	
	16:04	04:11	403:29:00	403	29	403.48	16.81		48	18	688	
	17:20	01:16	404:45:00	404	45	404.75	16.86		56	8	696	
	18:28	01:08	405:53:00	405	53	405.88	16.91		56	0	696	
	19:16	00:48	406:41:00	406	41	406.68	16.95		56	0	696	
	20:23	01:07	407:48:00	407	48	407.80	16.99		64	8	704	
	21:21	00:58	408:46:00	408	46	408.77	17.03		66	2	706	
Contabilizador de gás foi encendido												
02-06-2013	21:29	00:08	408:54:00	408	54	408.90	17.04	0	38	38	744	
03-06-2013	00:13	02:44	411:38:00	411	38	411.63	17.15		39	1	745	
	01:10	00:57	412:35:00	412	35	412.58	17.19		39	0	745	
Contabilizador de gás foi encendido												

03-06-2013	01:11	00:01	412:36:00	412	36	412.60	17.19	0	30	30	775
	11:00	09:49	422:25:00	422	25	422.42	17.60		43	13	788
	14:40	03:40	426:05:00	426	5	426.08	17.75		54	11	799
Contabilizador de gás foi enchido											
03-06-2013	14:42	00:02	426:07:00	426	7	426.12	17.75	0	0	0	799
	19:04	04:22	430:29:00	430	29	430.48	17.94		0	0	799
04-06-2013	16:23	21:19	451:48:00	451	48	451.80	18.83		0	0	799
06-06-2013	10:05	41:42:00	493:30:00	493	30	493.50	20.56		43	43	842
	15:54	05:49	499:19:00	499	19	499.32	20.80		50	7	849
Contabilizador de gás foi enchido											
06-06-2013	15:57	00:03	499:22:00	499	22	499.37	20.81	0	31	31	880
07-06-2013	15:50	23:53	523:15:00	523	15	523.25	21.80		59	28	908
Contabilizador de gás foi enchido											
07-06-2013	15:52	00:02	523:17:00	523	17	523.28	21.80	0	36	36	944
08-06-2013	10:35	18:43	542:00:00	542	0	542.00	22.58		50	14	958
Contabilizador de gás foi enchido											
08-06-2013	10:38	00:03	542:03:00	542	3	542.05	22.59	0	26	26	984
09-06-2013	19:53	33:15:00	575:18:00	575	18	575.30	23.97		76	50	1034
Contabilizador de gás foi enchido											
09-06-2013	19:55	00:02	575:20:00	575	20	575.33	23.97	0	30	30	1064
	22:51	02:56	578:16:00	578	16	578.27	24.09		48	18	1082
Contabilizador de gás foi enchido											
09-06-2013	22:53	00:02	578:18:00	578	18	578.30	24.10	0	28	28	1110
11-06-2013	19:48	44:55:00	623:13:00	623	13	623.22	25.97		29	1	1111
12-06-2013	21:09	25:21:00	648:34:00	648	34	648.57	27.02		34	5	1116
13-06-2013	17:33	20:24:00	668:58:00	668	58	668.97	27.87		34	0	1116
14-06-2013	18:14	24:41:00	693:39:00	693	39	693.65	28.90		36	2	1118
17-06-2013	12:03	65:49:00	759:28:00	759	28	759.47	31.64		70	34	1152
	14:35										
Recolha 5											
Contabilizador de gás foi enchido											
17-06-2013	14:41	02:38	762:06:00	762	6	762.10	31.75	0	38	38	1190
26-06-2013	19:59	222:18:00	984:24:00	984	24	984.40	41.02		50	12	1202

**ANEXO 15 – PRODUÇÃO AO LONGO DO TEMPO**  
**EXPERIÊNCIA 7**





Início experiência									Quantidade produzida em cada intervalo (mL)	Total ao logo do tempo (mL)
01-07-2013										
DATA	HORAS	Diferença de tempo	Horas Reator	Hora	Minutos	Tempo/h	Dias	Medição (mL)		
12-07-2013	14:22		261:30:00	261	30	261.50	10.90	160	160	160
Contabilizador de gás foi enchido										
12-07-2013	14:23	0:01:00	261:31:00	261	31	261.52	10.90	53	53	213
	14:54	0:31:00	262:02:00	262	2	262.03	10.92	60	7	220
	15:29	0:35:00	262:37:00	262	37	262.62	10.94	70	10	230
Contabilizador de gás foi enchido										
12-07-2013	15:33	0:04:00	262:41:00	262	41	262.68	10.95	0	0	230
	18:20	2:47:00	265:28:00	265	28	265.47	11.06	0	0	230
	18:30	0:10:00	265:38:00	265	38	265.63	11.07	0	0	230
13-07-2013	00:30	6:00:00	271:38:00	271	38	271.63	11.32	0	0	230
	12:18	11:48:00	283:26:00	283	26	283.43	11.81	68	68	298
Contabilizador de gás foi enchido										
13-07-2013	12:21	0:03:00	283:29:00	283	29	283.48	11.81	40	40	338
	14:36	2:15:00	285:44:00	285	44	285.73	11.91	60	20	358
	16:00	1:24:00	287:08:00	287	8	287.13	11.96	70	10	368
	17:25	1:25:00	288:33:00	288	33	288.55	12.02	88	18	386
	18:45	1:20:00	289:53:00	289	53	289.88	12.08	96	8	394
Contabilizador de gás foi enchido										
13-07-2013	18:46	0:01:00	289:54:00	289	54	289.90	12.08	58	58	452
	22:02	3:16:00	293:10:00	293	10	293.17	12.22	68	10	462
14-07-2013	00:18	2:16:00	295:26:00	295	26	295.43	12.31	82	14	476
Contabilizador de gás foi enchido										
14-07-2013	00:20	0:02:00	295:28:00	295	28	295.47	12.31	52	52	528
	01:54	1:34:00	297:02:00	297	2	297.03	12.38	62	10	538
Contabilizador de gás foi enchido										
14-07-2013	01:56	0:02:00	297:04:00	297	4	297.07	12.38	36	36	574
	11:30	9:34:00	306:38:00	306	38	306.63	12.78	68	32	606
Contabilizador de gás foi enchido										
14-07-2013	11:32	0:02:00	306:40:00	306	40	306.67	12.78	40	40	646
	16:27	4:55:00	311:35:00	311	35	311.58	12.98	50	10	656
	17:20	0:53:00	312:28:00	312	28	312.47	13.02	52	2	658
	18:56	1:36:00	314:04:00	314	4	314.07	13.09	52	0	658
	20:04	1:08:00	315:12:00	315	12	315.20	13.13	52	0	658
	21:50	1:46:00	316:58:00	316	58	316.97	13.21	62	10	668
15-07-2013	01:23	3:33:00	320:31:00	320	31	320.52	13.35	66	4	672
	02:47	1:24:00	321:55:00	321	55	321.92	13.41	72	6	678
Contabilizador de gás foi enchido										
15-07-2013	02:48	0:01:00	321:56:00	321	56	321.93	13.41	46	46	724
	12:12	9:24:00	331:20:00	331	20	331.33	13.81	62	16	740
Contabilizador de gás foi enchido										
15-07-2013	12:13	0:01:00	331:21:00	331	21	331.35	13.81	40	40	780
	17:00	4:47:00	336:08:00	336	8	336.13	14.01	50	10	790
Contabilizador de gás foi enchido										
15-07-2013	17:02	0:02:00	336:10:00	336	10	336.17	14.01	0	0	790
16-07-2013	03:04	10:02:00	346:12:00	346	12	346.20	14.43	8	8	798
	11:40	8:36:00	354:48:00	354	48	354.80	14.78	10	2	800
	12:40	1:00:00	355:48:00	355	48	355.80	14.83	16	6	806
Contabilizador de gás foi enchido										
16-07-2013	12:50	0:10:00	355:58:00	355	58	355.97	14.83	0	0	806
	14:11	1:21:00	357:19:00	357	19	357.32	14.89	4	4	810
	17:40	3:29:00	360:48:00	360	48	360.80	15.03	8	4	814
17-07-2013	01:22	7:42:00	368:30:00	368	30	368.50	15.35	10	2	816
	14:56	13:34:00	382:04:00	382	4	382.07	15.92	26	16	832
	18:42	3:46:00	385:50:00	385	50	385.83	16.08	28	2	834
18-07-2013	10:00	15:18:00	401:08:00	401	8	401.13	16.71	46	18	852
Contabilizador de gás foi enchido										
18-07-2013	12:15	2:15:00	403:23:00	403	23	403.38	16.81	0	0	852
	12:20	0:05:00	403:28:00	403	28	403.47	16.81	18	18	870
	13:50	1:30:00	404:58:00	404	58	404.97	16.87	22	4	874
	14:55	1:05:00	406:03:00	406	3	406.05	16.92	22	0	874
Contabilizador de gás foi enchido										
18-07-2013	17:35	2:40:00	408:43:00	408	43	408.72	17.03	30	30	904
19-07-2013	10:42	17:07:00	425:50:00	425	50	425.83	17.74	53	23	927
	15:56	5:14:00	431:04:00	431	4	431.07	17.96	60	7	934
Contabilizador de gás foi enchido										
19-07-2013	15:58	0:02:00	431:06:00	431	6	431.10	17.96	34	34	968
20-07-2013	16:00	24:02:00	455:08:00	455	8	455.13	18.96	40	6	974
21-07-2013	17:00	25:00:00	480:08:00	480	8	480.13	20.01	40	0	974
Contabilizador de gás foi enchido										
22-07-2013	15:00	22:00:00	502:08:00	502	8	502.13	20.92	10	10	984
	17:40	2:40:00	504:48:00	504	48	504.80	21.03	14	4	988
23-07-2013	10:15	16:35:00	521:23:00	521	23	521.38	21.72	18	4	992
	16:18	6:03:00	527:26:00	527	26	527.43	21.98	18	0	992
24-07-2013	12:38	20:20:00	547:46:00	547	46	547.77	22.82	28	10	1002
	16:07	3:29:00	551:15:00	551	15	551.25	22.97	36	8	1010
	21:00	4:53:00	556:08:00	556	8	556.13	23.17	36	0	1010
25-07-2013	11:30	14:30:00	570:38:00	570	38	570.63	23.78	36	0	1010



## **ANEXO 16 – PRODUÇÃO AO LONGO DO TEMPO**

### **EXPERIÊNCIA 8**





05-10-2013	12:45	00:04	285:11:00	285	11	285.18	11.88	30	30	2101
Contabilizador de gás foi enchido										
05-10-2013	12:50	00:05	285:16:00	285	16	285.27	11.89	16	16	2117
Contabilizador de gás foi enchido										
05-10-2013	13:00	00:10	285:26:00	285	26	285.43	11.89	8	8	2125
	16:12	03:12	288:38:00	288	38	288.63	12.03	154	146	2271
Contabilizador de gás foi enchido										
05-10-2013	16:14	00:02	288:40:00	288	40	288.67	12.03	60	60	2331
	18:55	02:41	291:21:00	291	21	291.35	12.14	150	90	2421
Contabilizador de gás foi enchido										
05-10-2013	18:56	00:01	291:22:00	291	22	291.37	12.14	60	60	2481
	20:48	01:52	293:14:00	293	14	293.23	12.22	150	90	2571
Contabilizador de gás foi enchido										
05-10-2013	20:49	00:01	293:15:00	293	15	293.25	12.22	66	66	2637
	20:51	00:02	293:17:00	293	17	293.28	12.22	70	4	2641
Contabilizador de gás foi enchido										
05-10-2013	20:53	00:02	293:19:00	293	19	293.32	12.22	30	30	2671
Contabilizador de gás foi enchido										
05-10-2013	20:55	00:02	293:21:00	293	21	293.35	12.22	14	14	2685
	22:01	01:06	294:27:00	294	27	294.45	12.27	70	56	2741
	23:03	01:02	295:29:00	295	29	295.48	12.31	118	48	2789
Contabilizador de gás foi enchido										
05-10-2013	23:05	00:02	295:31:00	295	31	295.52	12.31	58	58	2847
	23:09	00:04	295:35:00	295	35	295.58	12.32	60	2	2849
Contabilizador de gás foi enchido										
05-10-2013	23:10	00:01	295:36:00	295	36	295.60	12.32	30	30	2879
Contabilizador de gás foi enchido										
05-10-2013	23:11	00:01	295:37:00	295	37	295.62	12.32	14	14	2893
Contabilizador de gás foi enchido										
05-10-2013	23:12	00:01	295:38:00	295	38	295.63	12.32	6	6	2899
06-10-2013	01:24	02:12	297:50:00	297	50	297.83	12.41	98	92	2991
Contabilizador de gás foi enchido										
06-10-2013	01:25	00:01	297:51:00	297	51	297.85	12.41	50	50	3041
	03:14	01:49	299:40:00	299	40	299.67	12.49	112	62	3103
Contabilizador de gás foi enchido										
06-10-2013	03:15	00:01	299:41:00	299	41	299.68	12.49	56	56	3159
	04:57	01:42	301:23:00	301	23	301.38	12.56	110	54	3213
Contabilizador de gás foi enchido										
06-10-2013	04:58	00:01	301:24:00	301	24	301.40	12.56	54	54	3267
	05:56	00:58	302:22:00	302	22	302.37	12.60	86	32	3299
Contabilizador de gás foi enchido										
06-10-2013	05:57	00:01	302:23:00	302	23	302.38	12.60	44	44	3343
	07:01	01:04	303:27:00	303	27	303.45	12.64	72	28	3371
Contabilizador de gás foi enchido										
06-10-2013	07:02	00:01	303:28:00	303	28	303.47	12.64	38	38	3409
	08:10	01:08	304:36:00	304	36	304.60	12.69	64	26	3435
Contabilizador de gás foi enchido										
06-10-2013	08:11	00:01	304:37:00	304	37	304.62	12.69	30	30	3465
Contabilizador de gás foi enchido										
06-10-2013	08:12	00:01	304:38:00	304	38	304.63	12.69	14	14	3479
Contabilizador de gás foi enchido										
06-10-2013	08:14	00:02	304:40:00	304	40	304.67	12.69	6	6	3485
Contabilizador de gás foi enchido										
06-10-2013	08:15	00:01	304:41:00	304	41	304.68	12.70	2	2	3487
	13:10	04:55	309:36:00	309	36	309.60	12.90	150	148	3635
Contabilizador de gás foi enchido										
06-10-2013	13:15	00:05	309:41:00	309	41	309.68	12.90	70	70	3705
Contabilizador de gás foi enchido										
06-10-2013	13:17	00:02	309:43:00	309	43	309.72	12.90	36	36	3741
Contabilizador de gás foi enchido										
06-10-2013	13:20	00:03	309:46:00	309	46	309.77	12.91	18	18	3759
	17:38	04:18	314:04:00	314	4	314.07	13.09	130	112	3871
Contabilizador de gás foi enchido										
06-10-2013	17:40	00:02	314:06:00	314	6	314.10	13.09	60	60	3931
	18:11	00:31	314:37:00	314	37	314.62	13.11	76	16	3947
	19:47	01:36	316:13:00	316	13	316.22	13.18	116	40	3987
Contabilizador de gás foi enchido										
06-10-2013	19:48	00:01	316:14:00	316	14	316.23	13.18	50	50	4037
Contabilizador de gás foi enchido										
06-10-2013	19:50	00:02	316:16:00	316	16	316.27	13.18	24	24	4061
Contabilizador de gás foi enchido										
06-10-2013	19:55	00:05	316:21:00	316	21	316.35	13.18	12	12	4073
	22:46	02:51	319:12:00	319	12	319.20	13.30	74	62	4135
Contabilizador de gás foi enchido										
06-10-2013	22:47	00:01	319:13:00	319	13	319.22	13.30	40	40	4175
	23:02	00:15	319:28:00	319	28	319.47	13.31	44	4	4179
07-10-2013	00:14	01:12	320:40:00	320	40	320.67	13.36	66	22	4201
	00:51	00:37	321:17:00	321	17	321.28	13.39	76	10	4211
Contabilizador de gás foi enchido										
07-10-2013	00:52	00:01	321:18:00	321	18	321.30	13.39	34	34	4245
Contabilizador de gás foi enchido										
07-10-2013	00:55	00:03	321:21:00	321	21	321.35	13.39	20	20	4265
Contabilizador de gás foi enchido										
07-10-2013	00:58	00:03	321:24:00	321	24	321.40	13.39	10	10	4275

	04:56	03:58	325:22:00	325	22	325.37	13.56	72	62	4337
	05:57	01:01	326:23:00	326	23	326.38	13.60	88	16	4353
	06:09	00:12	326:35:00	326	35	326.58	13.61	90	2	4355
Contabilizador de gás foi enchido										
07-10-2013	06:10	00:01	326:36:00	326	36	326.60	13.61	48	48	4403
	07:32	01:22	327:58:00	327	58	327.97	13.67	60	12	4415
Contabilizador de gás foi enchido										
07-10-2013	07:33	00:01	327:59:00	327	59	327.98	13.67	30	30	4445
Contabilizador de gás foi enchido										
07-10-2013	07:36	00:03	328:02:00	328	2	328.03	13.67	12	12	4457
Contabilizador de gás foi enchido										
07-10-2013	07:40	00:04	328:06:00	328	6	328.10	13.67	6	6	4463
	14:30	06:50	334:56:00	334	56	334.93	13.96	96	90	4553
Contabilizador de gás foi enchido										
07-10-2013	14:31	00:01	334:57:00	334	57	334.95	13.96	47	47	4600
	16:24	01:53	336:50:00	336	50	336.83	14.03	90	43	4643
Contabilizador de gás foi enchido										
07-10-2013	16:30	00:06	336:56:00	336	56	336.93	14.04	0	0	4643
	03:16	10:46	347:42:00	347	42	347.70	14.49	4	4	4647
	13:47	10:31	358:13:00	358	13	358.22	14.93	10	6	4653
08-10-2013	23:52	10:05	368:18:00	368	18	368.30	15.35	36	26	4679
	11:20	11:28	379:46:00	379	46	379.77	15.82	86	50	4729
	11:35	00:15	380:01:00	380	1	380.02	15.83	90	4	4733
Contabilizador de gás foi enchido										
09-10-2013	11:38	00:03	380:04:00	380	4	380.07	15.84	42	42	4775
	19:43	08:05	388:09:00	388	9	388.15	16.17	76	34	4809
Contabilizador de gás foi enchido										
09-10-2013	19:45	00:02	388:11:00	388	11	388.18	16.17	40	40	4849
	22:38	02:53	391:04:00	391	4	391.07	16.29	44	4	4853
Contabilizador de gás foi enchido										
09-10-2013	22:40	00:02	391:06:00	391	6	391.10	16.30	24	24	4877
Contabilizador de gás foi enchido										
09-10-2013	22:43	00:03	391:09:00	391	9	391.15	16.30	10	10	4887
	16:12	17:29	408:38:00	408	38	408.63	17.03	88	78	4965
	17:05	00:53	409:31:00	409	31	409.52	17.06	92	4	4969
Contabilizador de gás foi enchido										
10-10-2013	17:08	00:03	409:34:00	409	34	409.57	17.07	44	44	5013
11-10-2013	14:00	20:52	430:26:00	430	26	430.43	17.93	150	106	5119
Contabilizador de gás foi enchido										
11-10-2013	14:05	00:05	430:31:00	430	31	430.52	17.94	140	140	5259
	17:06	03:01	433:32:00	433	32	433.53	18.06	151	11	5270
Contabilizador de gás foi enchido										
11-10-2013	17:07	00:01	433:33:00	433	33	433.55	18.06	56	56	5326
	20:50	03:43	437:16:00	437	16	437.27	18.22	74	18	5344
Contabilizador de gás foi enchido										
11-10-2013	20:51	00:01	437:17:00	437	17	437.28	18.22	0	0	5344
12-10-2013	19:30	22:39	459:56:00	459	56	459.93	19.16	70	70	5414
Contabilizador de gás foi enchido										
12-10-2013	19:33	00:03	459:59:00	459	59	459.98	19.17	34	34	5448
14-10-2013	00:05	28:32:00	488:31:00	488	31	488.52	20.35	64	30	5478
	15:06	15:01	503:32:00	503	32	503.53	20.98	84	20	5498
15-10-2013	14:03	22:57	526:29:00	526	29	526.48	21.94	100	16	5514
	16:43	02:40	529:09:00	529	9	529.15	22.05	102	2	5516
Contabilizador de gás foi enchido										
	16:49	00:06	529:15:00	529	15	529.25	22.05	60	60	5576
Contabilizador de gás foi enchido										
16-10-2013	00:19	07:30	536:45:00	536	45	536.75	22.36	0	0	5576
Contabilizador de gás foi enchido										
	16:30	16:11	552:56:00	552	56	552.93	23.04	8	8	5584
17-10-2013	18:25	25:55:00	578:51:00	578	51	578.85	24.12	96	88	5672
Contabilizador de gás foi enchido										
	18:27	00:02	578:53:00	578	53	578.88	24.12	46	46	5718
18-10-2013	15:42	21:15	600:08:00	600	8	600.13	25.01	56	10	5728
Contabilizador de gás foi enchido										
18-10-2013	15:44	00:02	600:10:00	600	10	600.17	25.01	34	34	5762
Contabilizador de gás foi enchido										
18-10-2013	15:45	00:01	600:11:00	600	11	600.18	25.01	20	20	5782
Contabilizador de gás foi enchido										
18-10-2013	15:47	00:02	600:13:00	600	13	600.22	25.01	10	10	5792
Contabilizador de gás foi enchido										
18-10-2013	15:50	00:03	600:16:00	600	16	600.27	25.01	6	6	5798
22-10-2013	10:30	90:40:00	690:56:00	690	56	690.93	28.79	66	60	5858





**ANEXO 17 – SÓLIDOS SUSPENSOS TOTAIS E SÓLIDOS  
SUSPENSOS VOLÁTEIS EXPERIÊNCIA 8**



		Amostra	m (amostra) (g)	m(filtro+cadinho) (g)	m (filtro+sólido) 102 °C (g)	m (filtro+sólido) 550 °C (g)	SST (g/L)	SSV (g/L)
1ª	Tempo 0	Amostra 1	16.06	35.92	36.35	35.92	207.88	207.78
		Amostra 2	13.68	33.91	34.23	33.91	177.48	180.31
2ª	26-09-2013 17 h	Amostra 1	16.16	43.04	43.41	43.06	174.80	169.43
		Amostra 2	12.35	43.42	43.69	43.43	167.04	166.35
3ª	30 set 15h30m	Amostra 1	9.60	42.94	43.05	42.94	87.02	83.15
		Amostra 2	9.58	38.22	38.34	38.22	97.48	94.64
4ª	1 Out.	Amostra 1	9.38	39.76	39.86	39.77	83.28	79.15
		Amostra 2	9.50	38.22	38.32	38.22	83.12	79.13
5ª	22 Out.	Amostra 1	9.29	30.67	30.70	30.67	28.36	26.11
		Amostra 2	9.55	41.70	41.74	41.71	28.64	26.29

$$SST = \frac{m_{(filtro+sólido) 102^{\circ}C} - m_{filtro+cadinho}}{m_{amostra}} \times m_{\text{Água+Biomassa}}$$

$$SSV = \frac{m_{(filtro+sólido) 102^{\circ}C} - m_{(filtro+sólido) 550^{\circ}C}}{m_{amostra}} \times m_{\text{Água+Biomassa}}$$



**ANEXO 18 – SÓLIDOS DISSOLVIDOS TOTAIS E  
SÓLIDOS DISSOLVIDOS VOLÁTEIS EXPERIÊNCIA 8**



		Amostra	m (amostra filtrada) (g)	m(cadinho) (g)	m(cadinho+filtrado) 102 °C (g)	m(cadinho+filtrado) 550 °C (g)	SDT (g/L)	SDV (g/L)
1ª	Tempo 0	Amostra 1	16.06	37.84	37.98	(nota 1)	68.66	
		Amostra 2	13.68	35.29	35.40		63.56	
2ª	26-set	Amostra 1	16.16	30.57	30.63	30.59	29.83	22.35
		Amostra 2	12.35	41.61	41.65	41.62	28.11	20.46
3ª	30 set 15h30m	Amostra 1	9.60	34.10	34.13	34.11	25.27	17.03
		Amostra 2	9.58	32.45	32.48	32.46	25.80	16.10
4ª	1 Out.	Amostra 1	9.38	39.97	39.99	39.98	21.89	11.07
		Amostra 2	9.50	40.04	40.07	40.05	25.94	13.54
5ª	22-out	Amostra 1	9.29	41.52	41.66	41.61	110.28	34.54
		Amostra 2	9.55	32.45	32.58	32.54	107.03	31.81

Nota 1: os cadinhos desapareceram.

$$SDT = \frac{m_{(cadinho+filtrado) 102^{\circ}C} - m_{cadinho}}{m_{amostra filtrada}} \times m_{\text{Água+Biomassa}}$$

$$SSV = \frac{m_{(cadinho+filtrado) 102^{\circ}C} - m_{(cadinho+filtrado) 550^{\circ}C}}{m_{amostra filtrada}} \times m_{\text{Água+Biomassa}}$$





## **ANEXO 19 – TABELA CINÉTICA**



Tempo (dias)	ST no reator	Cinética 1º ordem	Cinética 2º ordem
0	258.79	5.56	0.0039
3	199.89	5.30	0.0050
7	117.78	4.77	0.0085
8	107.12	4.67	0.0093
28	26.00	3.26	0.0385



## **ANEXO 20 – MÉTODO GC-MS**



carbonato0\_1,25exp-3g\_ourania  
ITQ 900

Acquisition Time: GC Run Time  
Cal Gas: Off  
Reagent Gas: Off  
Acquire Profile: No  
Acq Threshold: 0  
Source Temp: 220 C

Segment 1

Start Time: 0.01 minutes  
Mult Offset: +0 V  
Detector: On  
Reagent Gas Flow: Off  
Damping Gas Flow: 0.3 mL/min  
Emission Current: Use Tune File

Scan Event 1

Micro Scans: 3  
Max Ion Time: 25 ms  
Mass Defect: 0.00 mmu/100 amu  
Polarity: POS  
Tune File: 17092013a  
Scan Mode: Full Scan  
First Mass: 10.0  
Last Mass: 650.0

carbonato0\_1,25exp-3g\_ourania  
TRACE 1300 Series GC

Acquisition Time

Use oven run time: Yes

Oven Method

Maximum temperature: 250.0 °C  
Prep-run timeout: 10.00 min  
Equilibration time: 0.50 min  
Ready delay: 0.00 min  
Cryogenics enable: Off  
Cryogenics threshold: 50.0 °C  
Initial temperature: 35.0 °C  
Initial hold time: 7.50 min  
Number of ramps: 1  
Ramp 01 rate: 10.0 °C/min  
Ramp 01 final temperature: 150.0 °C  
Ramp 01 hold time: 30.00 min

S/SL - Front Method

S/SL mode: Split  
Temperature enable: On  
Temperature: 200 °C  
Split flow enable: On  
Split flow: 35.0 mL/min  
Purge flow: 5.0 mL/min  
Constant septum purge: On  
Carrier mode: ConstantFlow  
Carrier flow enable: On  
Carrier flow: 3.500 mL/min  
Vacuum compensation: On  
Carrier gas saver enable: Off  
Backflush enable: Off

S/SL - Back Method

S/SL mode: Split  
Temperature enable: On  
Temperature: 100 °C  
Split flow enable: Off  
Purge flow: 5.0 mL/min  
Constant septum purge: On  
Carrier mode: ConstantFlow  
Carrier flow enable: On  
Carrier flow: 1.000 mL/min  
Vacuum compensation: On  
Carrier gas saver enable: Off  
Backflush enable: Off

FID - Back Method

Flame on: No  
Temperature enable: Off  
Ignition threshold: 0.5 pA  
Air enable: Off  
Hydrogen enable: Off  
Makeup gas enable: Off  
Acquire data: No  
Signal processing: Standard GC Peaks

Aux. Zones Method

Aux. temperature #1 enable: On



carbonato0\_1,25exp-3g\_ourania  
TriPlus RSH Autosampler

General parameters

Injector port:	Injector A [Injector 1]
Incubation mode:	Constant
Analysis time (min):	40.000
Sample draw (mL):	0.200
Enrichment count:	1
Enrichments delay (min):	0.000
Sampling depth in vial:	Auto
Sampling vial depth (mm):	25.000

Incubation parameters

Agitator temperature (C):	40.000
Agitator on time (s):	1.000
Agitator off time (s):	600.000
Incubation time (min):	0.100

Syringe parameters

Syringe temperature (C):	40.000
Syringe temperature:	No
Filling volume (mL):	0.200
Filling counts:	1
Filling delay (s):	0.000
Pre-Injection Syringe Flush:	No

Speed parameters

Filling speed (ml/min):	50.000
Injection speed (ml/min):	50.000

Injection parameters

Injection depth (mm):	20.000
Penetration speed (mm/s):	25.000
Pre-injection delay (s):	0.000
Post-injection delay (s):	0.000

Post-Injection Syringe washes parameters

Solvents wash sequence:	B,-,-,-
Solvent cycles:	1
Solvent Volume (µL):	0.500
Dry time (s):	5.000
Solvent Volume (µL):	0.500
Wash frequency:	Never

Wait for readiness parameters

Syringe wait for readiness:	Yes
Agitator wait for readiness:	Yes
St-by Syringe flush:	Off

Sync mode

Start sync mode:	Normal
------------------	--------

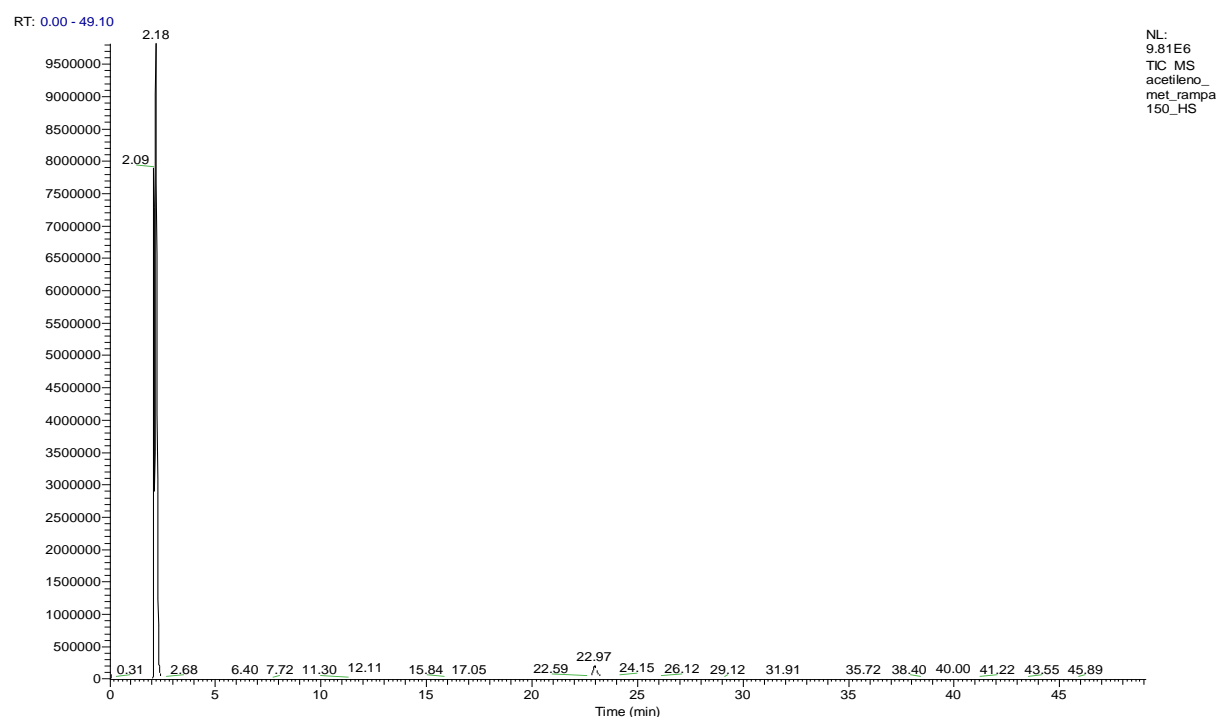
Anticipated sync before end of incubation time

Anticipated time (min):	3.000
-------------------------	-------

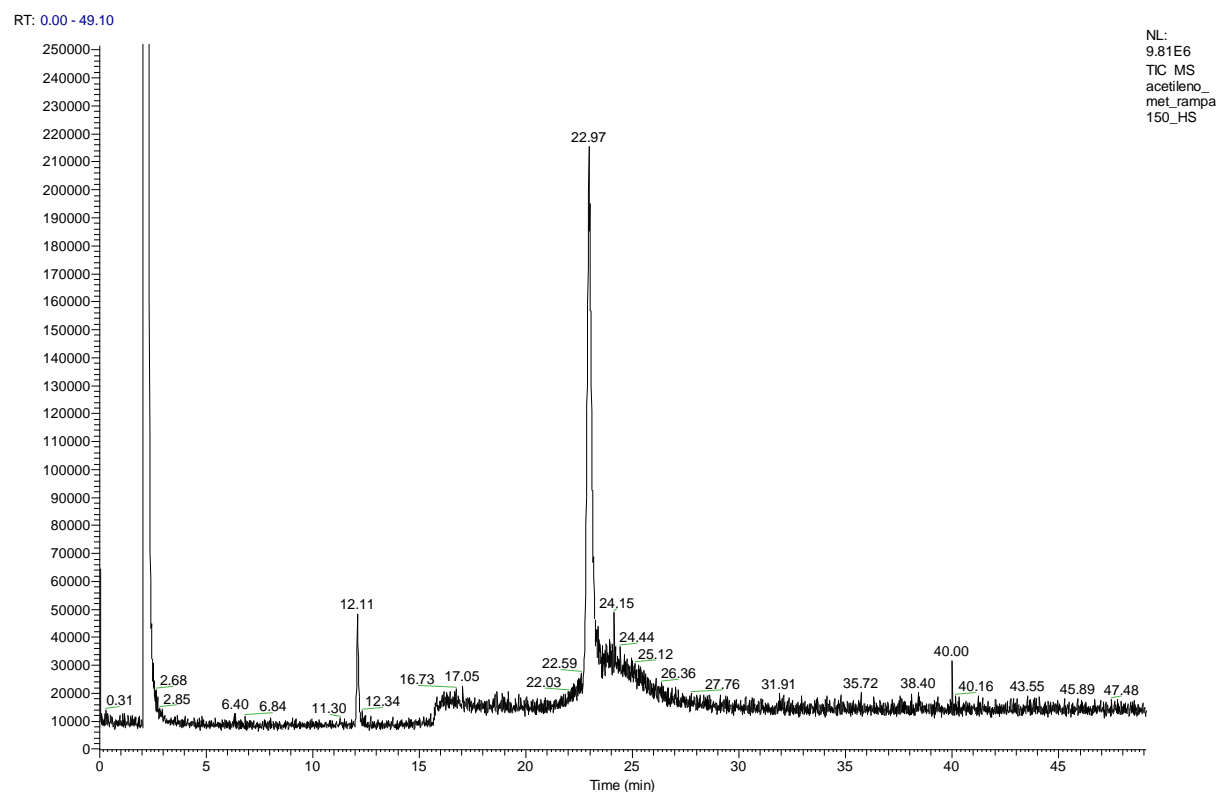
Advanced parameters

Needle speed into vial (mm/s):	20.000
--------------------------------	--------

# Acetileno\_met\_rampa 150\_HS

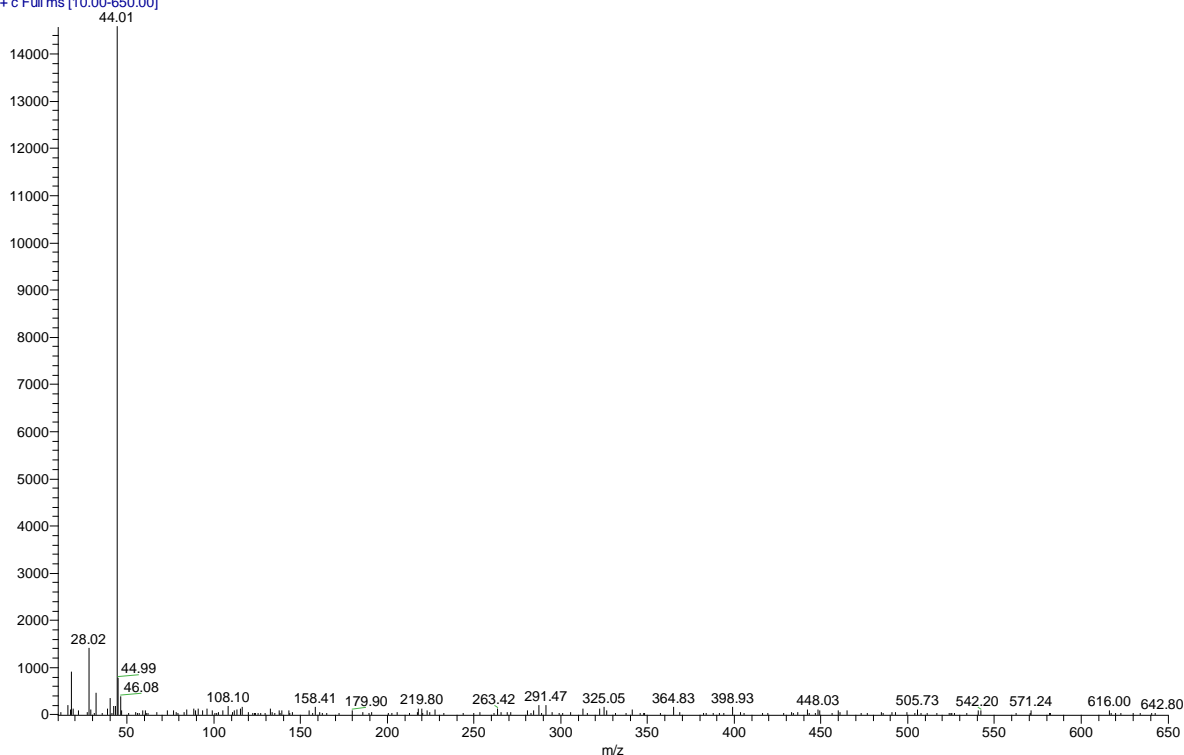


## Zoom:



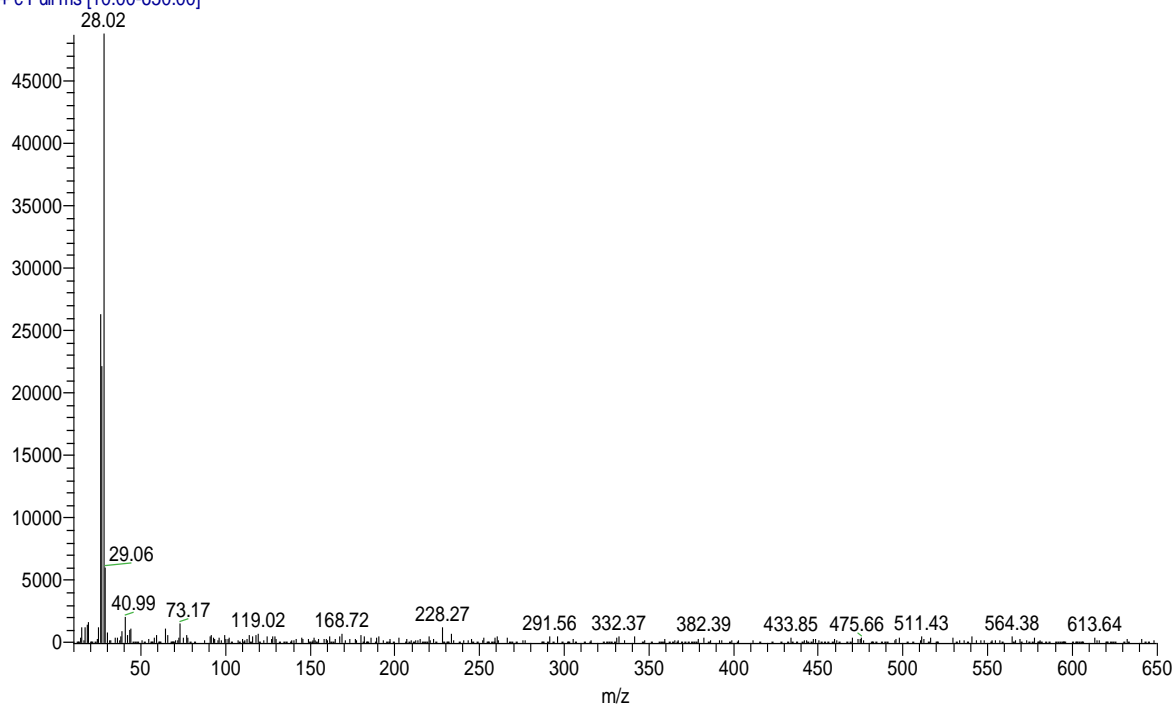
## Acetileno-FullMS

acetileno\_met\_rampa150\_HS #1147 RT: 12.08 AV: 1 NL: 1.46E4  
T: + c Full ms [10.00-650.00]



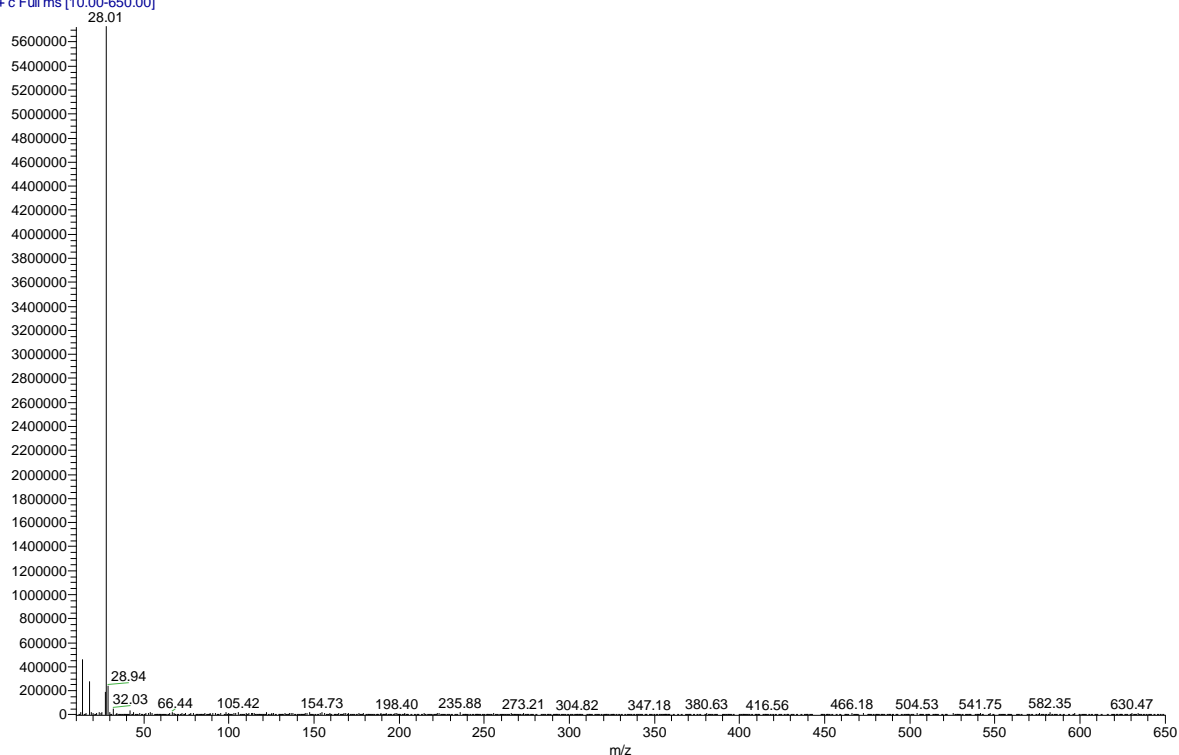
## Acetileno-FullMS

acetileno\_met\_rampa150\_HS #2181 RT: 22.92 AV: 1 NL: 1.87E4  
T: + c Full ms [10.00-650.00]



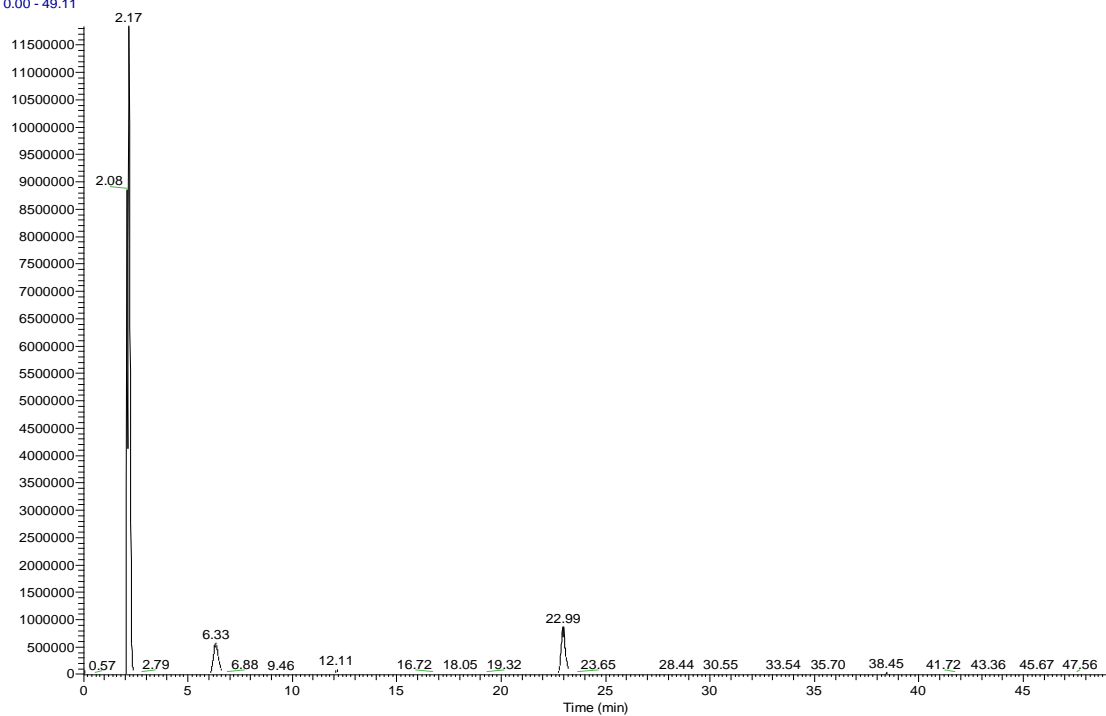
# Acetileno-FullMS

acetileno\_met\_rampa150\_HS #203 RT: 2.17 AV: 1 NL: 5.72E6  
T: + c Full ms [10.00-650.00]



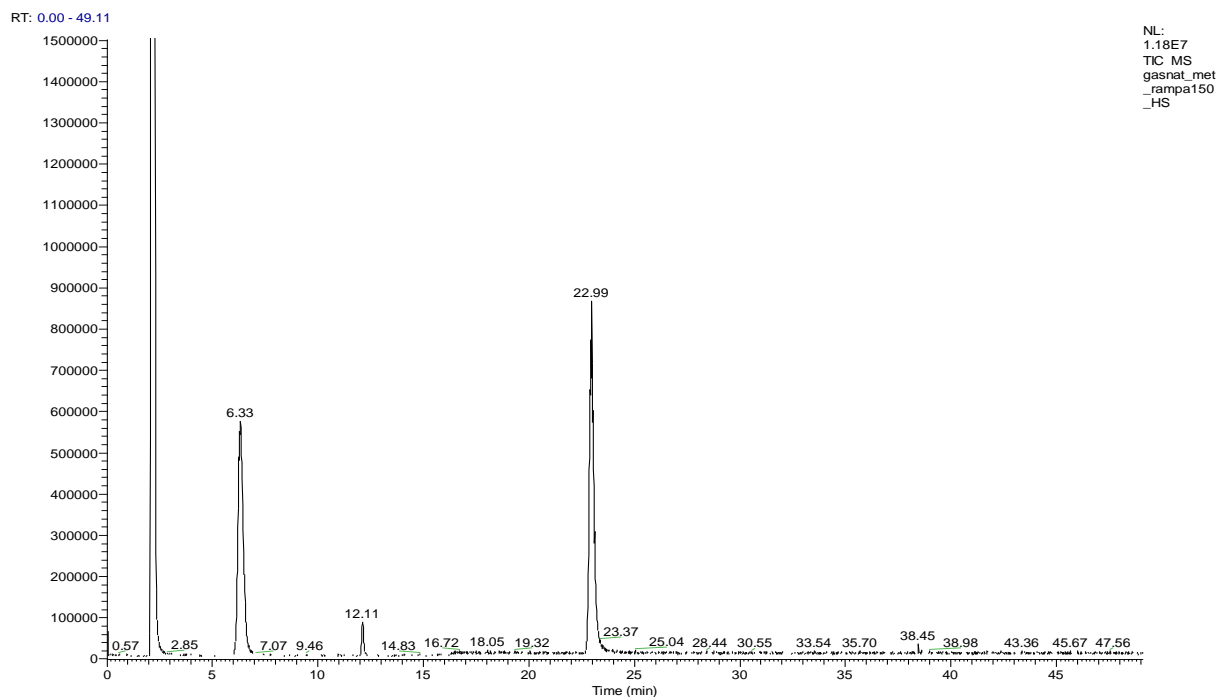
# Gasnatural\_met\_rampa150\_HS

RT: 0.00 - 49.11



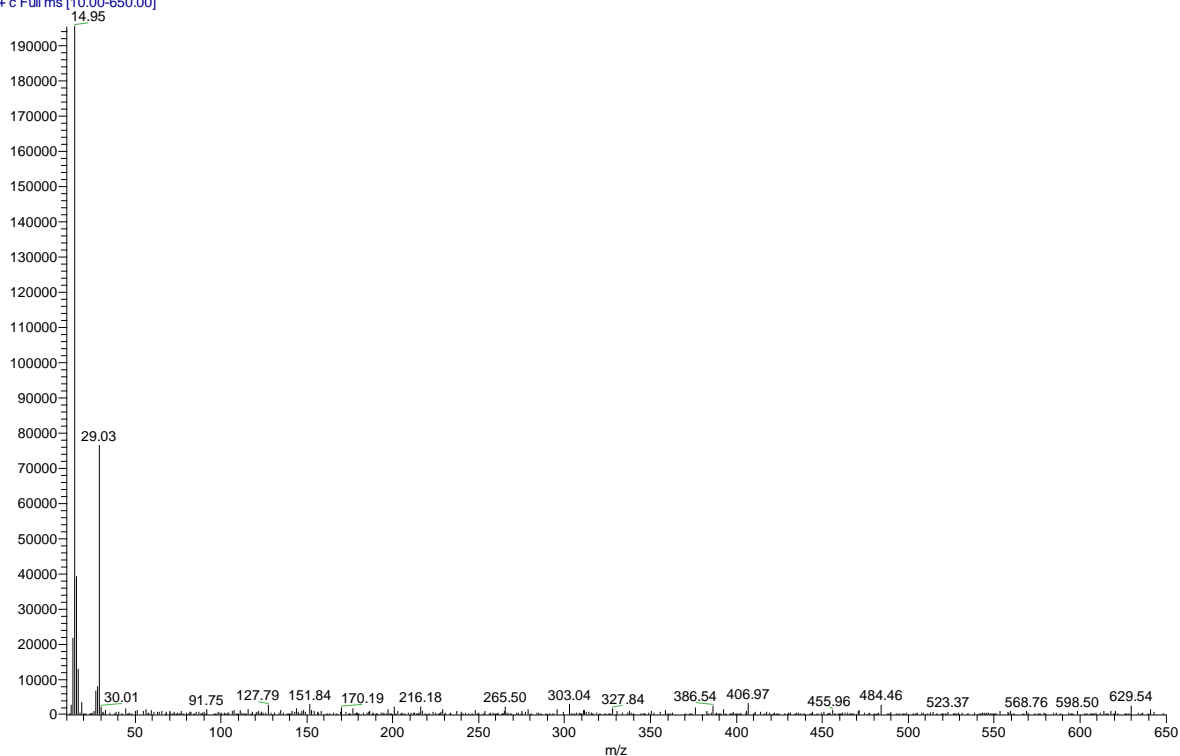
NL:  
1.18E7  
TIC: MS  
gasnat\_met  
\_rampa150  
\_HS

Zoom:



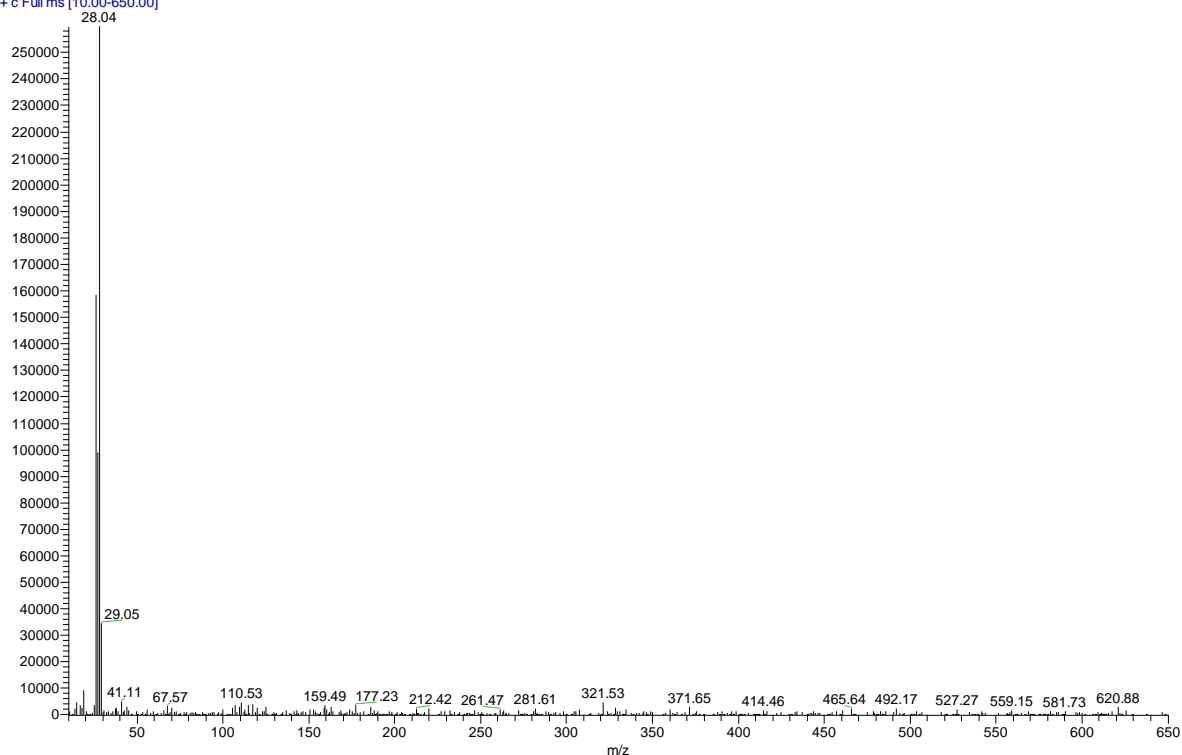
## Gas-natural-FullIMS

gasnat\_met\_rampa150\_HS #600 RT: 6.31 AV: 1 NL: 1.95E5  
T: + c Full ms [10.00-650.00]



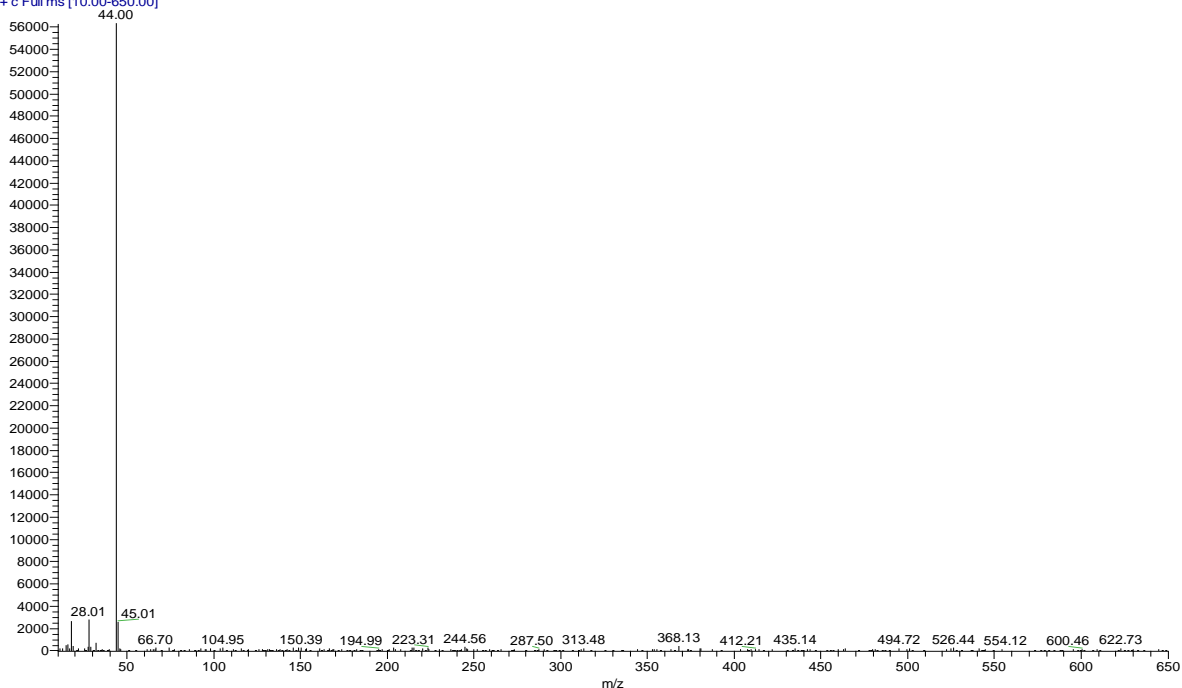
## Gas-natural-FulIMS

gasnat\_met\_rampa150\_HS #2191 RT: 22.96 AV: 1 NL: 2.60E5  
T: + c Full ms [10.00-650.00]

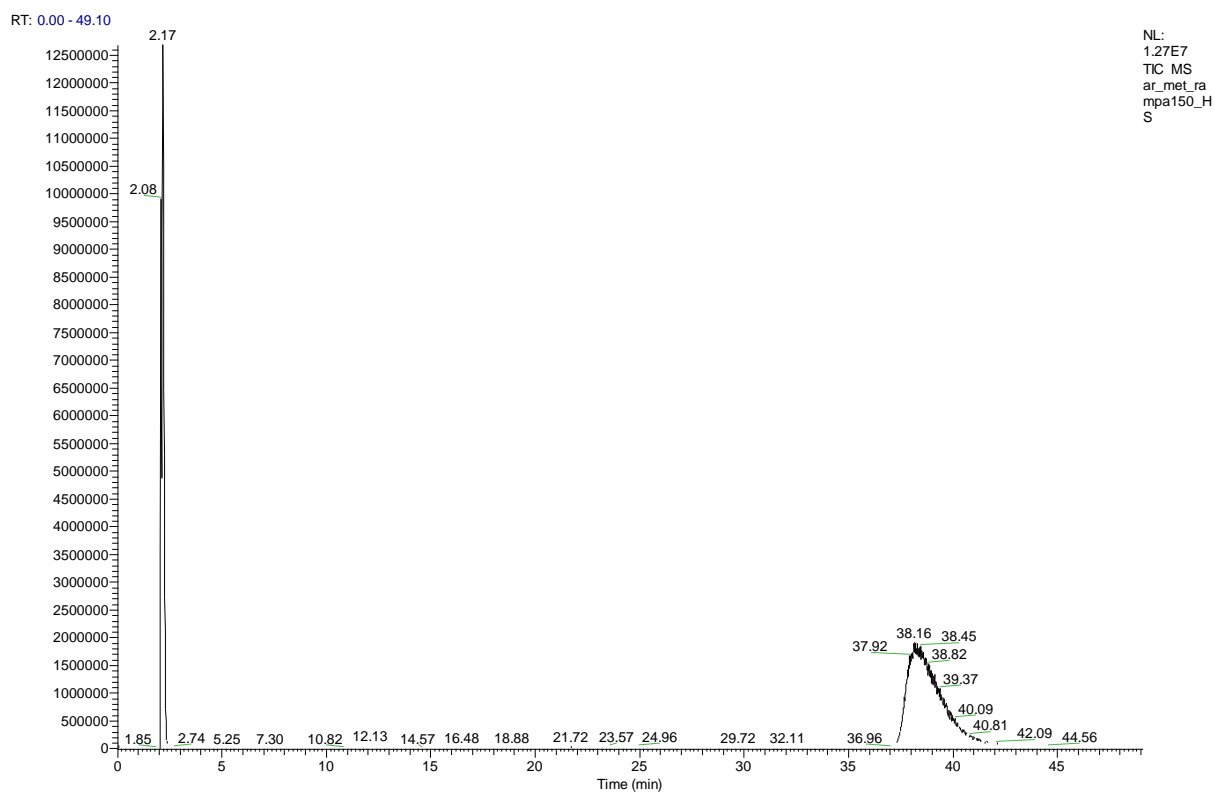


## Gas-natural-FulIMS

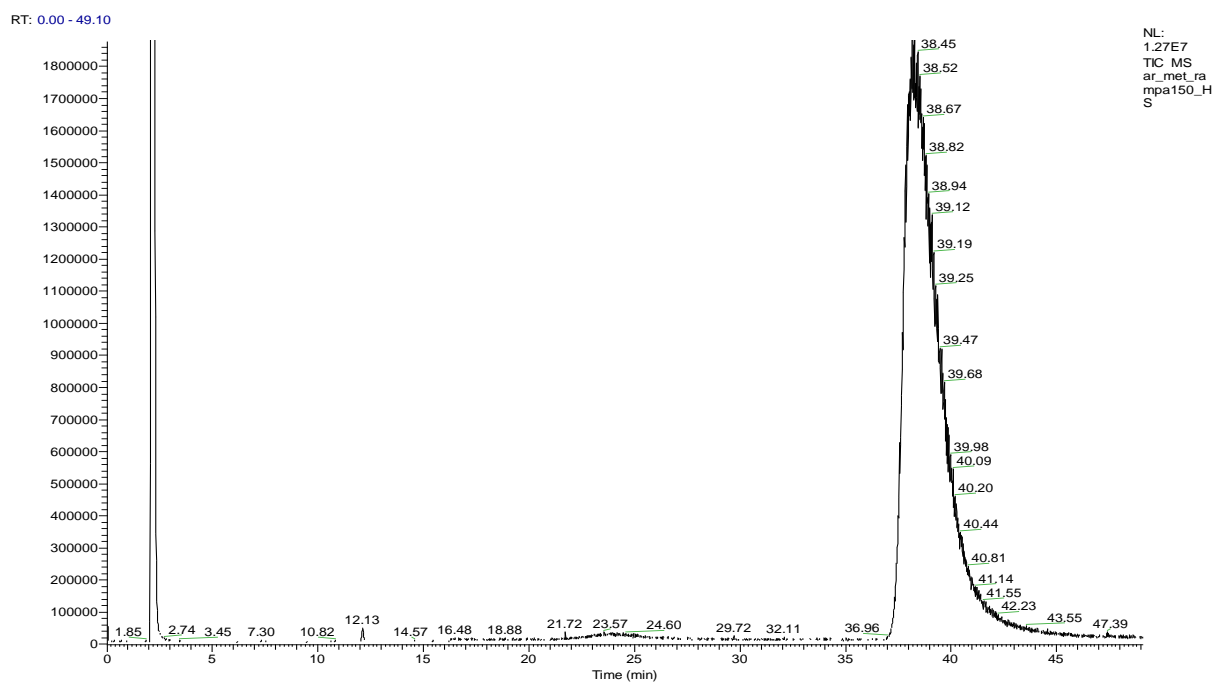
gasnat\_met\_rampa150\_HS #1157 RT: 12.13 AV: 1 NL: 5.63E4  
T: + c Full ms [10.00-650.00]



## Ar\_met\_rampa150\_HS

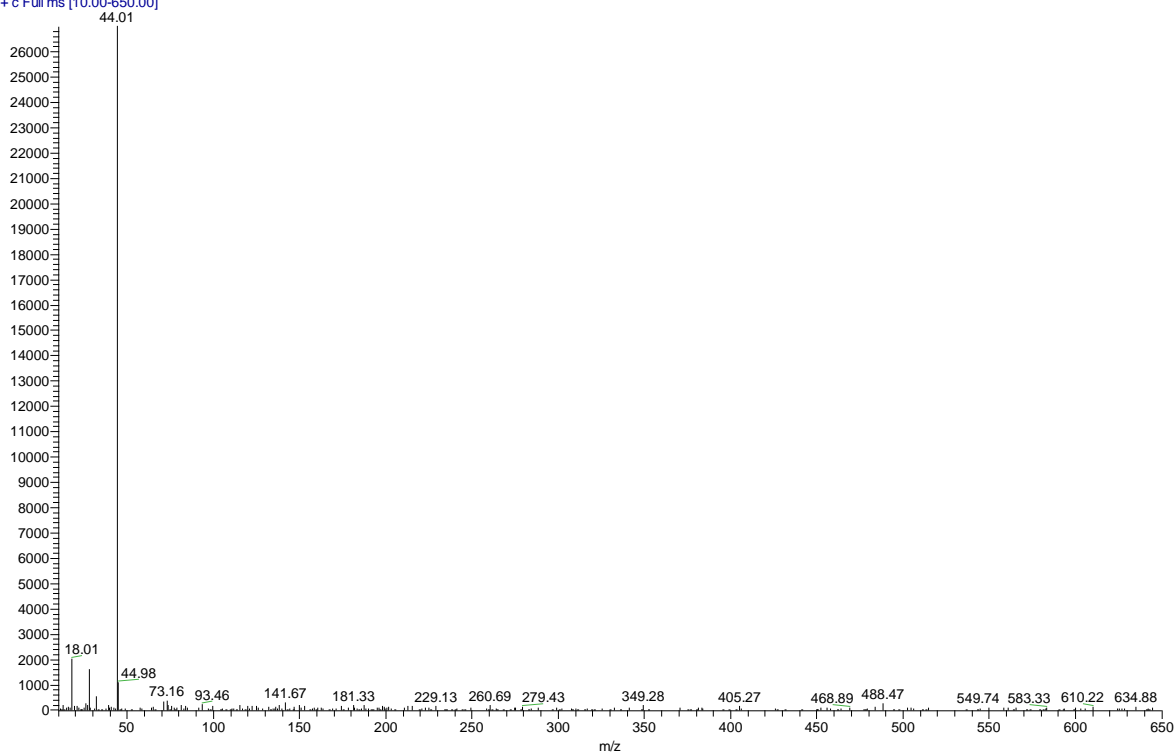


## Zoom:



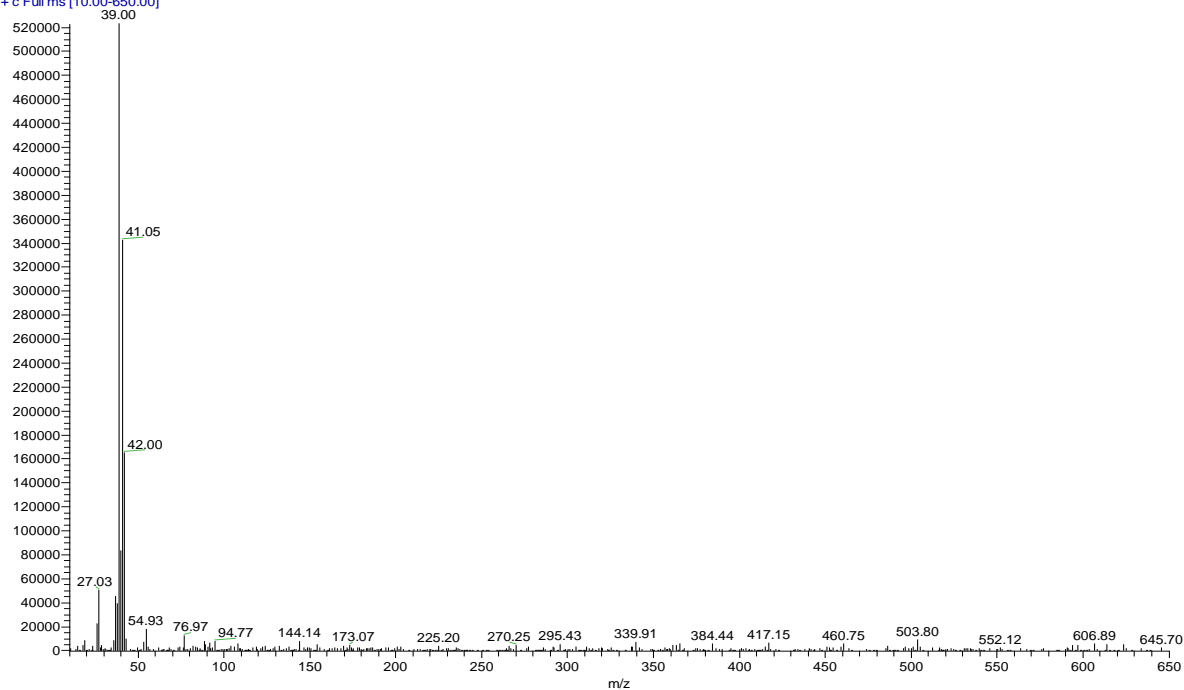
## Ar-FulIMS

ar\_met\_rampa150\_HS #1149 RT: 12.12 AV: 1 NL: 2.70E4  
T: + c Full ms [10.00-650.00]



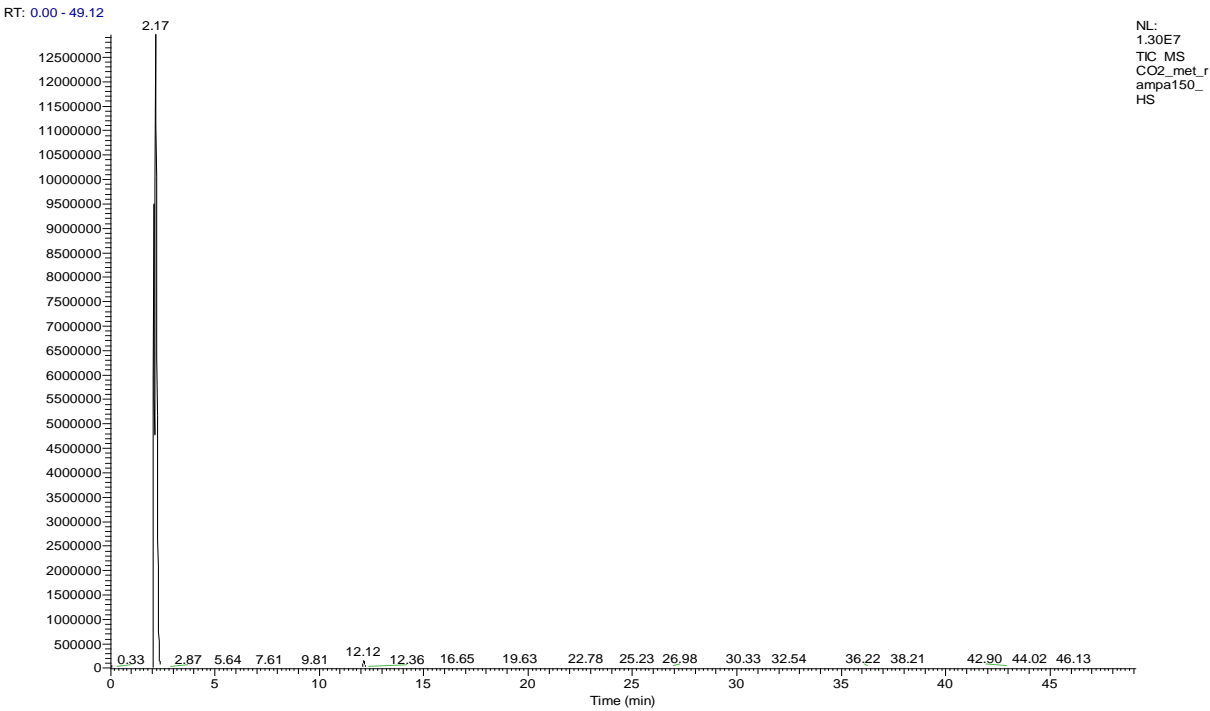
## Ar-FulIMS

ar\_met\_rampa150\_HS #3651 RT: 38.28 AV: 1 NL: 5.23E5  
T: + c Full ms [10.00-650.00]

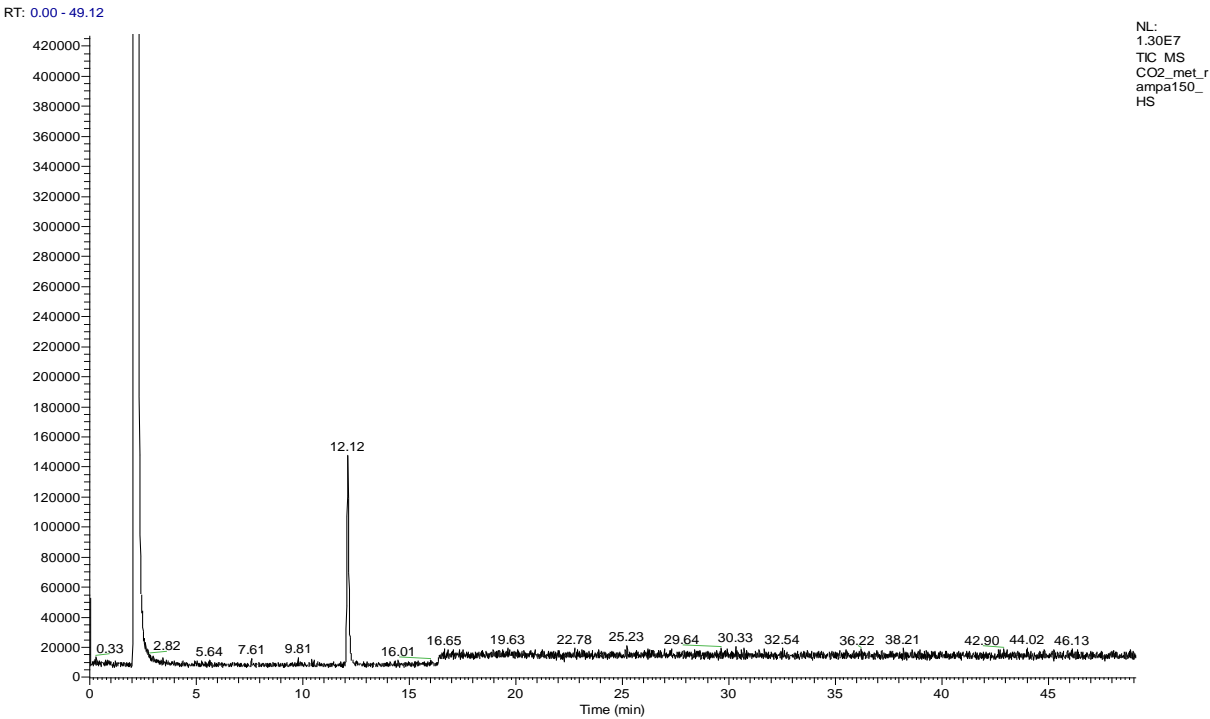




CO<sub>2</sub>\_met\_rampa150\_HS

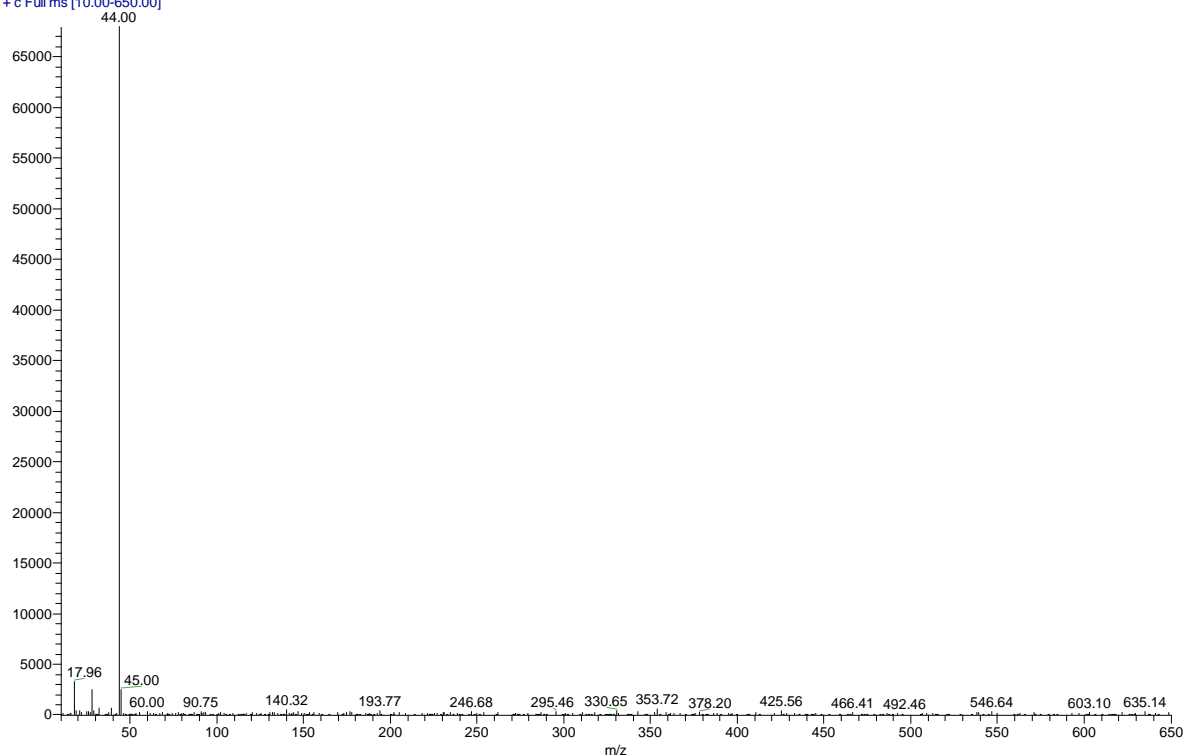


Zoom:



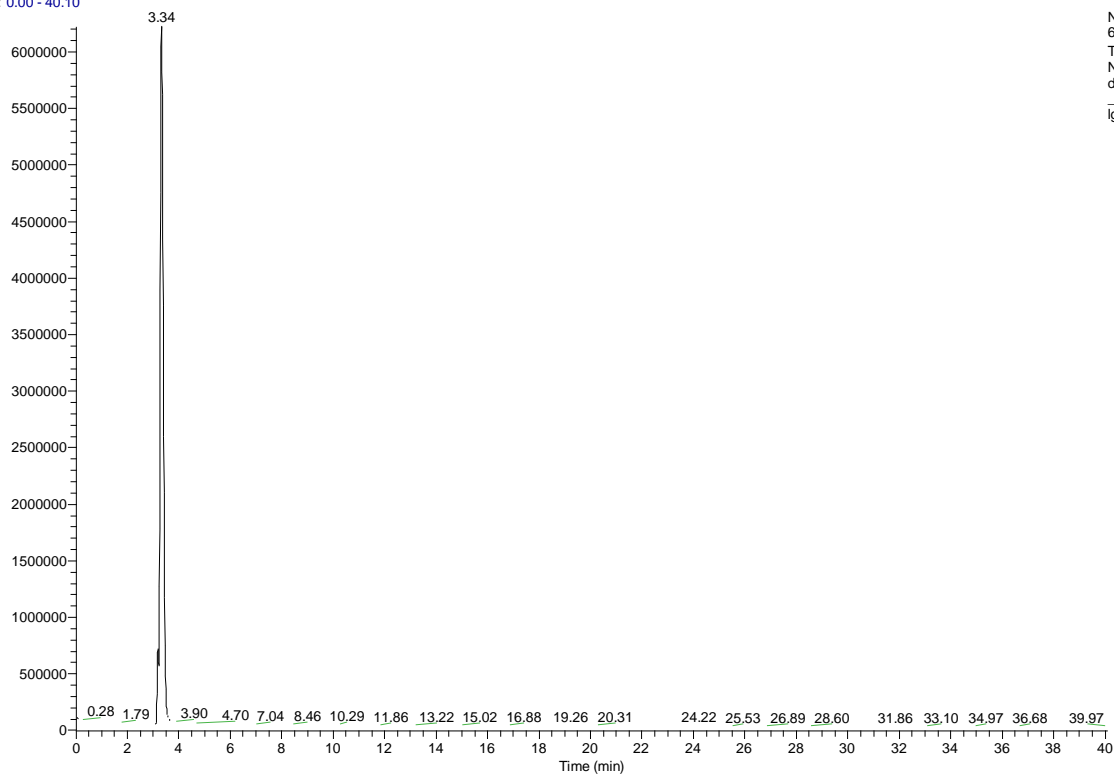
# CO<sub>2</sub> - FullIMS

CO2\_met\_rampa150\_HS #1150 RT: 12.09 AV: 1 NL: 6.79E4  
T: + c Full ms [10.00-650.00]



# N<sub>2</sub>

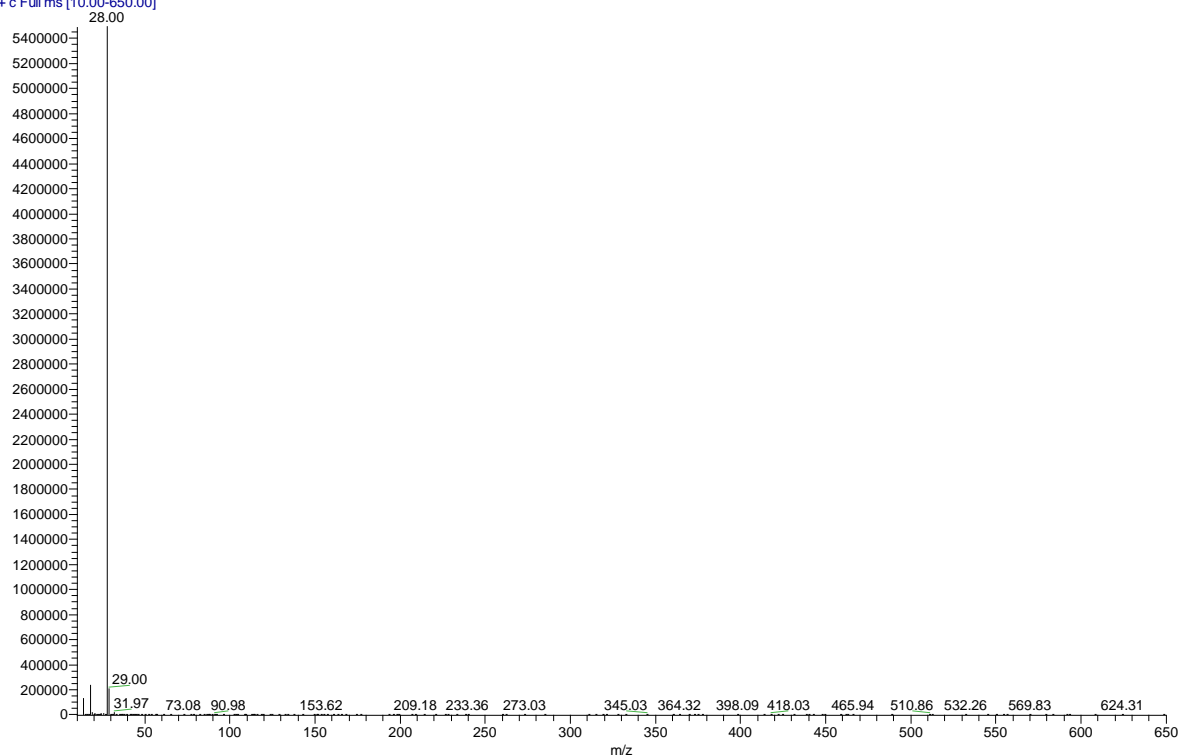
RT: 0.00 - 40.10



NL:  
6.22E6  
TIC MS  
N2\_encher\_  
diretamente  
\_garrafa\_via  
Igrande

## N<sub>2</sub>-FullIMS

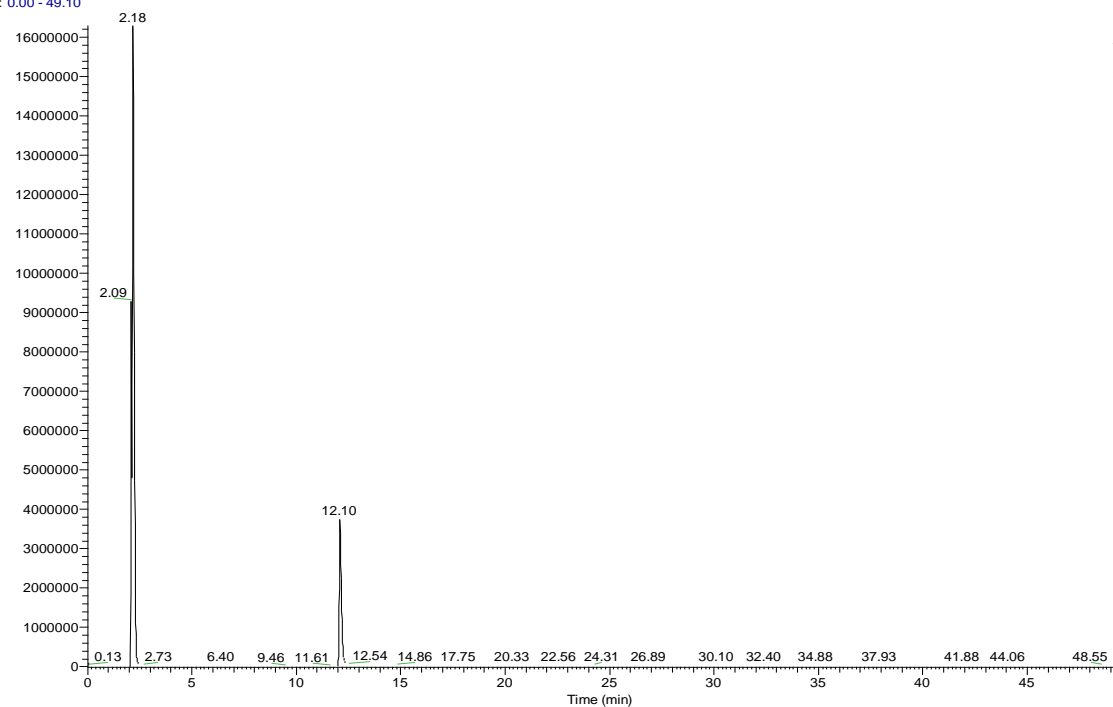
N2\_encher\_diretamente\_garrafa\_vialgrande #338 RT: 3.33 AV: 1 NL: 1.63E7  
T: + c Full ms [10.00-650.00]



## EXPXERIMENTS 8:

### Exp08\_recolha\_01

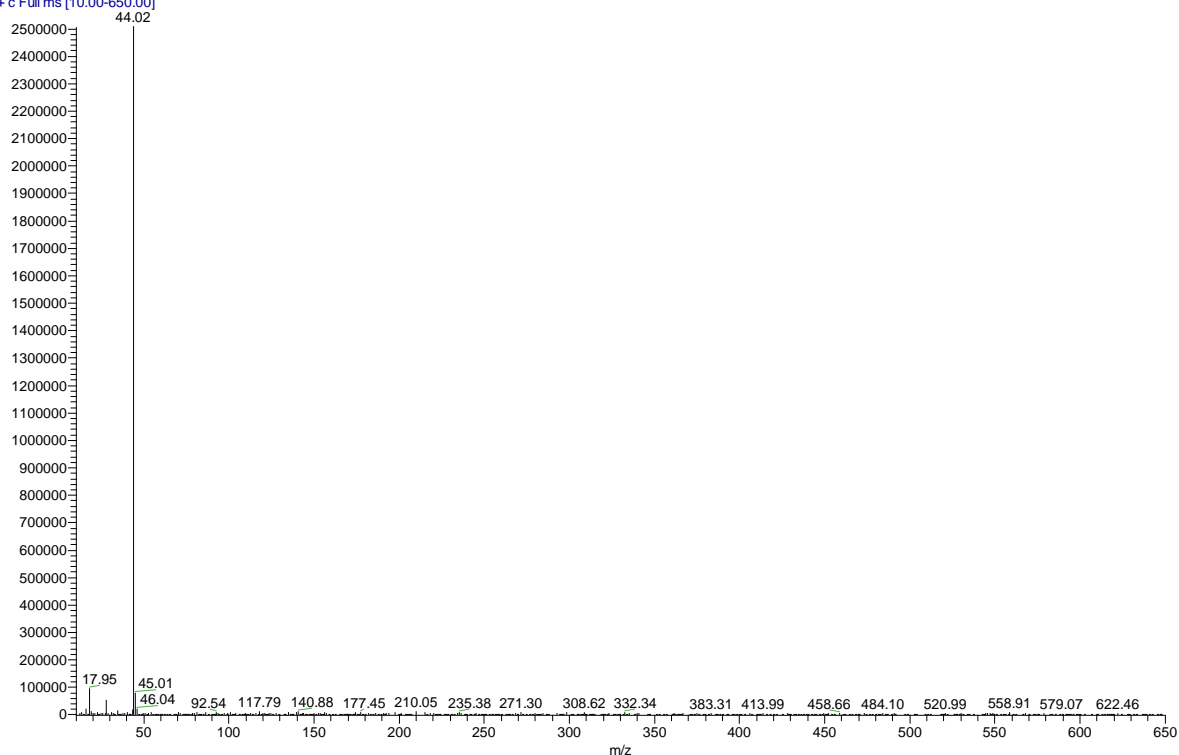
RT: 0.00 - 49.10



NL:  
1.63E7  
TIC MS  
Exp08\_rec  
olha\_01

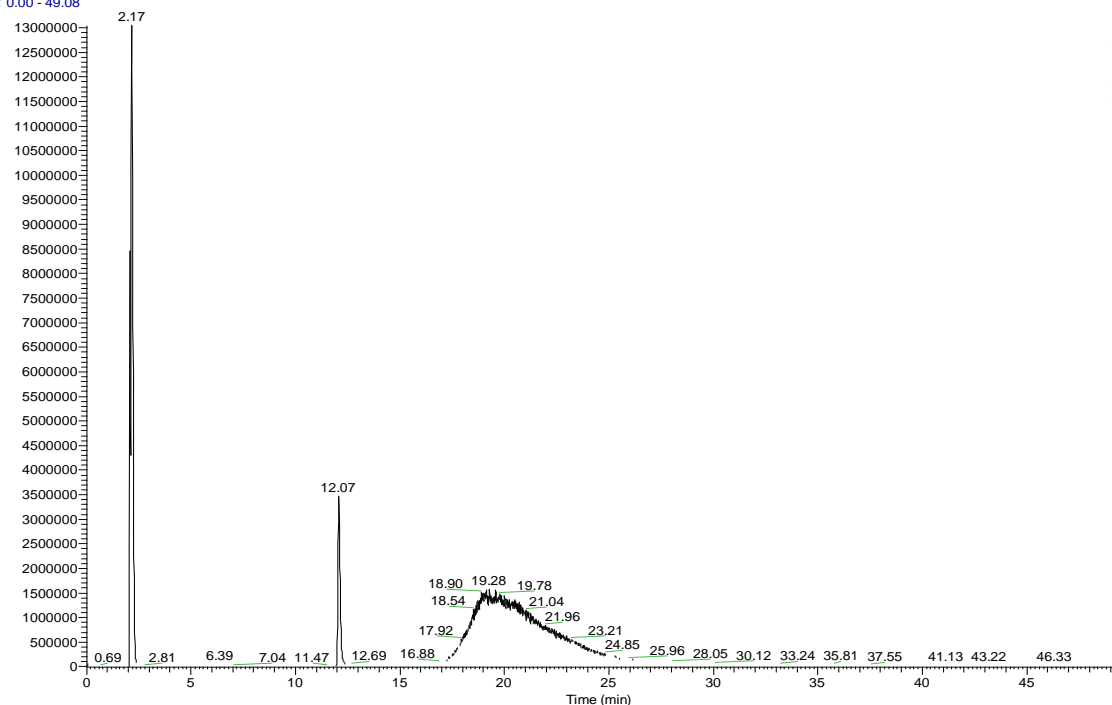
## Exp08\_recolha\_01- FullMS

Exp08\_recolha\_01 #1146 RT: 12.10 AV: 1 NL: 2.51E6  
T: + c Full ms [10.00-650.00]



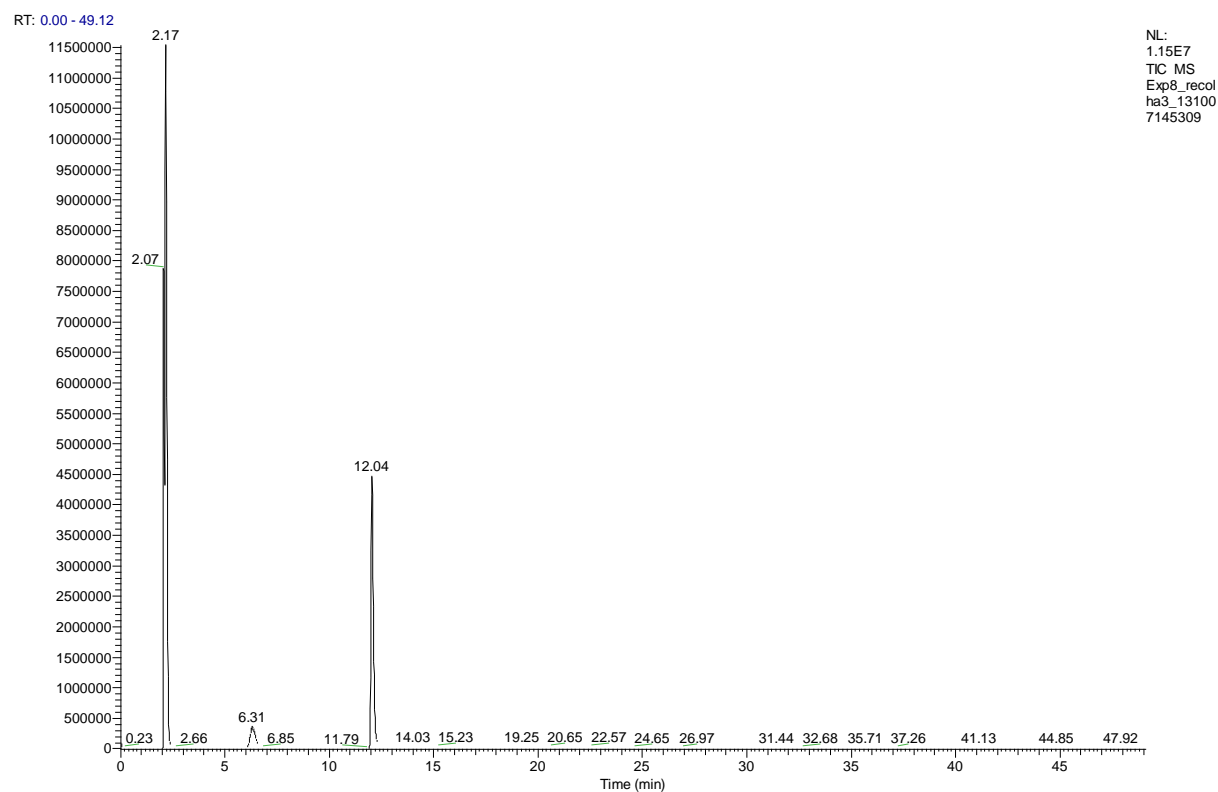
## Exp08\_recolha\_02

RT: 0.00 - 49.08

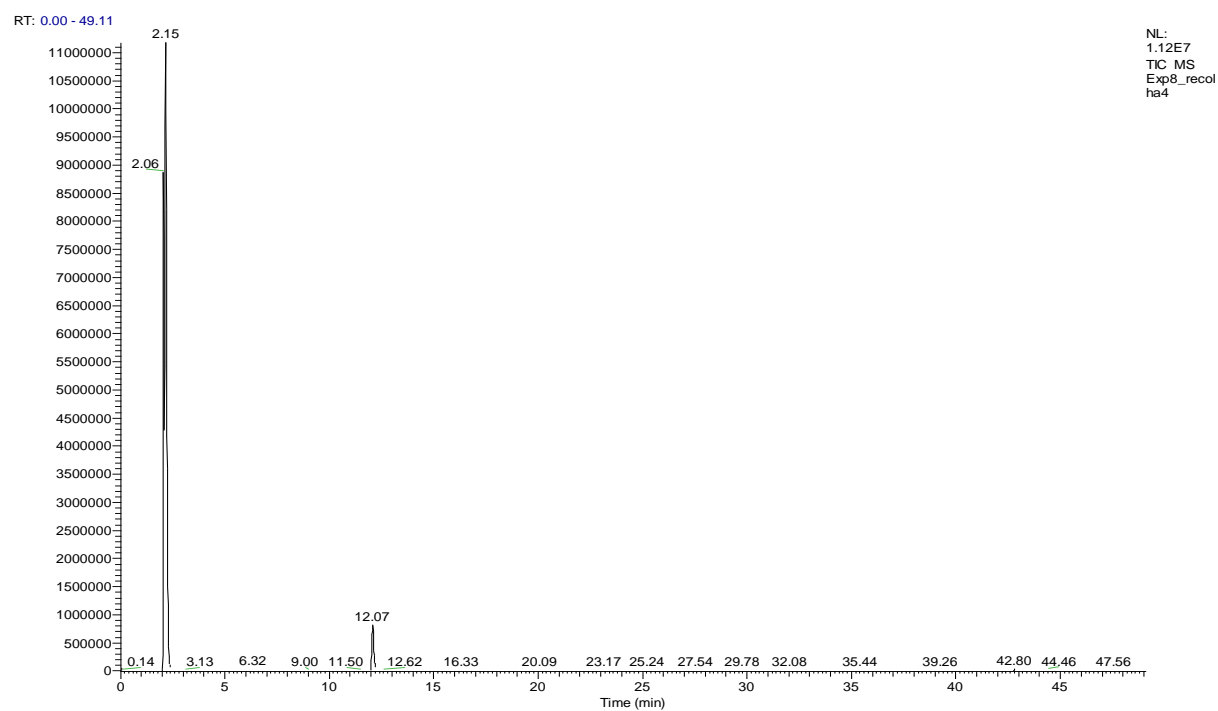


NL:  
1.30E7  
TIC MS  
Exp8\_rec2  
\_rampa150  
\_HS\_3\_5ml  
min

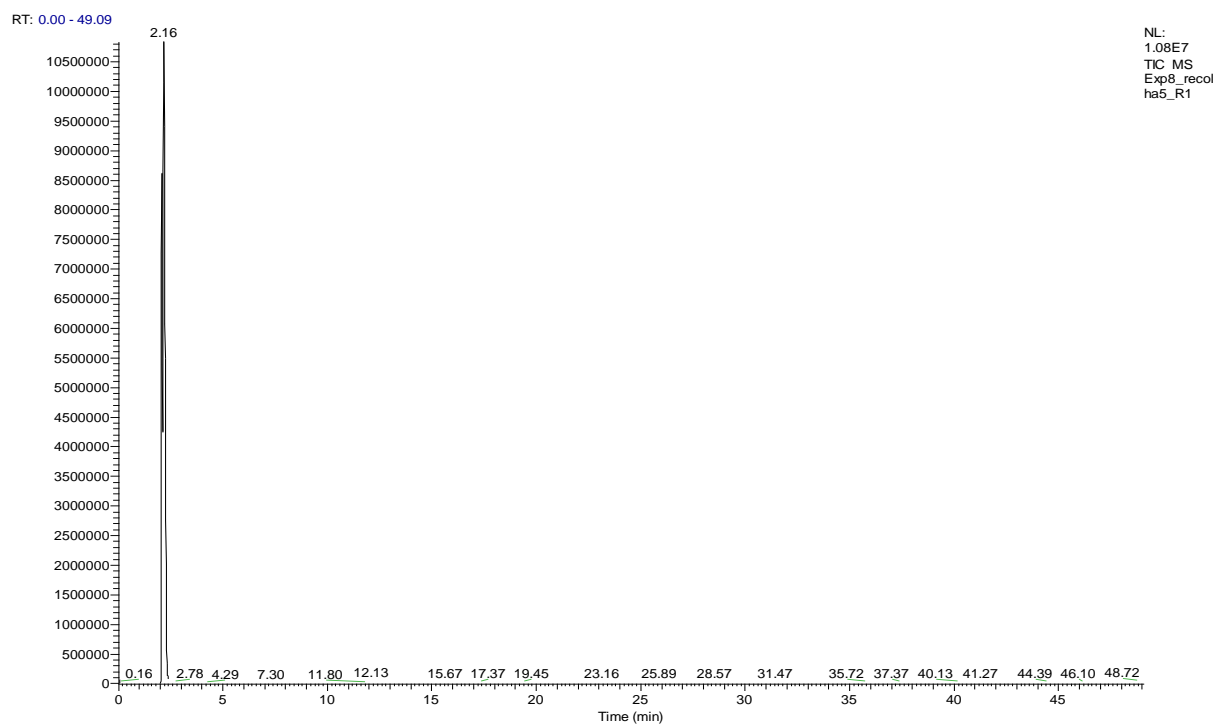
## Exp08\_recolha\_03\_131007145309



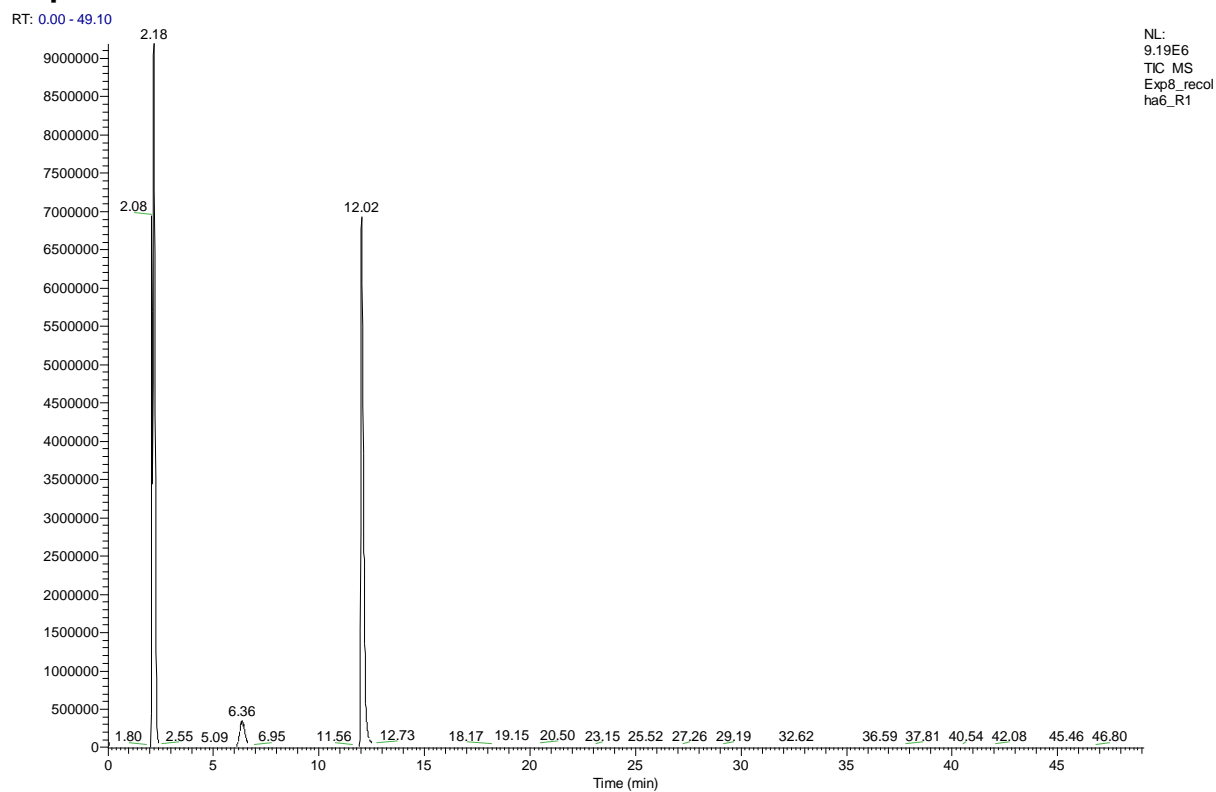
## Exp08\_recolha\_04



## Exp08\_recolha\_05\_R1

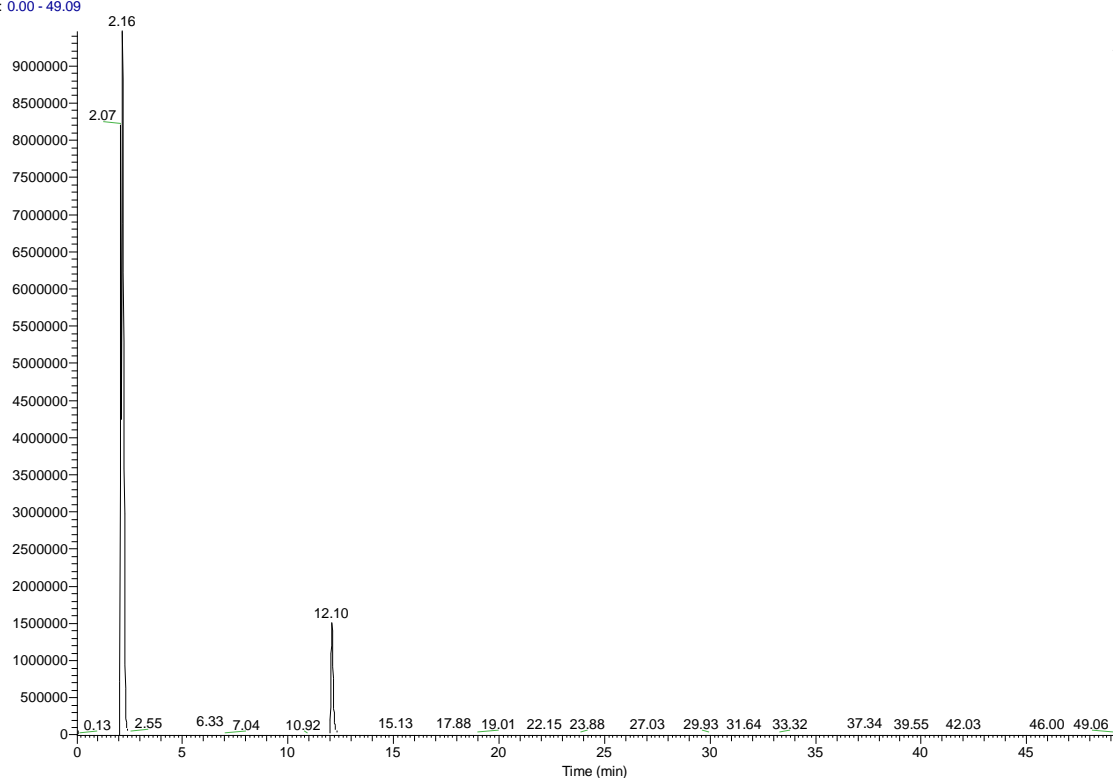


## Exp08\_recolha\_06\_R1



# Exp08\_recolha\_07\_R1

RT: 0.00 - 49.09



NL:  
9.46E6  
TIC MS  
Exp8\_recol  
ha7\_R1





## **ANEXO 21 – BRANCO PO<sub>2</sub>**



